

Fabricación y Estudio de las Propiedades Físicas de Nanopartículas de Aleación, Núcleo@Corteza y Núcleo@Corteza@Corteza Basadas en Co, Au y Ag

Daniel Llamosa Perez

Dirigida por
Yves Huttel

Madrid 2014



CSIC

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DE MADRID

Fabricación y Estudio de las Propiedades Físicas de Nanopartículas de Aleación, Núcleo@Corteza y Núcleo@Corteza@Corteza Basadas en Co, Au y Ag

Memoria presentada para optar al grado de Doctor en
Ciencias Físicas por

Daniel Llamosa Perez

Dirigida por el Dr. Yves Huttel
Tutora Dra. Pilar Prieto Recio

Madrid, Noviembre
2014

A mi familia,
En especial a mi amada esposa Valentina
Por su amor y apoyo incondicional

Agradecimientos

Durante estos años son muchas las personas e instituciones que han participado en este trabajo y a quienes quiero expresar mi gratitud por el apoyo y la confianza que me han prestado. Resumiré en unas líneas la gratitud que siento por todas las personas que han estado presentes durante esa etapa, haciendo posible que hoy deje de ser un sueño para ser una realidad.

En primer lugar quiero agradecer la labor de todas las instituciones dedicadas a fomentar e incentivar la investigación científica, sin las cuales este trabajo y el de muchos otros no serían posibles. Agradezco al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), con el programa de becas “Junta para la Ampliación de Estudios” (Programa JAE) y a la Dirección del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM) por la financiación a través de los diferentes proyectos de investigación y ayudas imprescindibles para completar este trabajo.

A las personas que conforman el tribunal de esta tesis por su buena disposición y tiempo para evaluar este trabajo.

Quiero expresar un especial agradecimiento a mi director de tesis el Dr. Yves Huttel su orientación, apoyo y paciencia han sido fundamentales para mi formación como investigador, pero sobre todo por la motivación y consejos recibidos a lo largo de estos años.

A la Dra Pilar Prieto, mi tutora de la Universidad Autónoma de Madrid, por su ayuda y disponibilidad.

A las Dras. Elisa Leonor Román García y Lidia Martínez Orellana por la gran amistad que me brindaron y los conocimientos que aportaron para éste trabajo.

A la Dra. Veronique Dupuis, el Dr. Florent Tournus, y los integrantes del Laboratorio de Física de Materia Condensada y Nanoestructuras en Lyon-Francia, que me abrieron las puertas de su

laboratorio ofreciéndome la oportunidad de tener una visión más amplia del mundo de la investigación.

A las Profesoras María del Mar García-Hernández y Carmen Ballesteros y los Doctores Álvaro Mayoral y Ana Espinosa, por su participación; en especial por compartir su valioso conocimiento en SQUID y TEM, que ha sido sin duda imprescindible en el desarrollo de ésta tesis.

A mis compañeros y amigos con los cuales he compartido despacho e incontables horas de trabajo. Gracias por los buenos momentos.

A mi familia. Todo esto no hubiese sido posible sin el amor y confianza de mis padres Marco, Marina y mi hermana Verónica.

Por último, a mi esposa Valentina. Mi angelito que ilumina mi vida. Tú has sido mi constante motivación, la fuerza que me ha permitido alcanzar éste objetivo.

A todos de nuevo, gracias!

Índice

Resumen	i
Abstract	iii
1. Introducción	1
Bibliografía	13
2. Técnicas Experimentales	19
2.1 Introducción	21
2.2 Sistema de fabricación de NPs	22
2.2.1 Ion Cluster Source (ICS)	25
2.2.2 Multiple Ion Cluster Source (MICS)	32
2.2.3 Sistema LECBD (low energy cluster beam deposition)	35
2.3 Técnicas de caracterización	37
2.3.1 Microscopio De Fuerza Atómica (AFM)	37
2.3.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	40
2.3.3 Espectroscopía de dispersión de energía de rayos-X (EDX)	46
2.3.4 Espectroscopía de pérdida de energía de electrones (EELS)	48
2.3.5 Espectrometría de fotoelectrones de rayos X (XPS)	50
2.3.6 Técnica de caracterización magnética: SQUID	53
2.4 Conclusiones	57
Bibliografía	58
3. Fabricación de NPs por el Sistema ICS	63
3.1 Introducción	65
3.2 Influencia de la temperatura de depósito sobre el porcentaje de recubrimiento	68
3.3 Influencia de la temperatura de depósito sobre la	77

estructura cristalina de las NPs	
3.4 Evolución de las propiedades magnéticas en función de la temperatura de depósito y de la densidad de NPs	93
3.5 Conclusiones	104
Bibliografía	104
4. Fabricación de NPs por LECBD	111
4.1 Introducción	113
4.2 Análisis estructural y morfológico de NPs sin matriz y embebidas en matrices de C y LiF	116
4.2.1 NPs sin matriz	116
4.2.2 NPs embebidas en matrices de LiF	120
4.2.3 NPs embebidas en matrices de C	122
4.3 Efecto de la matriz sobre la oxidación de las NPs	126
4.4 Propiedades magnéticas de NPs CoAu	130
4.5 Efecto de la temperatura sobre la estructura y propiedades magnéticas de NPs CoAu embebidas en C	133
4.4 Conclusiones	138
Bibliografía	139
5. Fabricación de NPs por el sistema MICS	145
5.1 Introducción	147
5.2 Análisis de los parámetros de fabricación para NPs de cobalto	150
5.3 Análisis de los parámetros de fabricación para NPs de Oro	164
5.4 NPs CoAu tipo Aleación	168
5.5 NPs Co@Au tipo Núcleo@Corteza	182
5.6 NPs Au@Co tipo Núcleo@Corteza	196
5.7 NPs Co@Ag@Au tipo Núcleo@Corteza@Corteza	212
5.8 Conclusiones	219
Bibliografía	220
6. Conclusiones Generales	229
7. Publicaciones y Presentaciones en Congresos	235

Resumen

En este trabajo de tesis se presenta un estudio sobre la fabricación y caracterización de nanopartículas (NPs) basadas en Co, Au y Ag. Todas las nanopartículas fueron fabricadas utilizando la técnica de agregación de gas pero en diferentes dispositivos experimentales.

En la primera parte se presentan NPs CoAu producidas por una fuente tipo ICS (Ion Cluster Source) y depositadas sobre sustratos mantenidos a diferentes temperaturas. Se muestra que el aumento de temperatura de depósito induce la difusión del Au a la superficie de las NPs originando una estructura tipo núcleo@corteza@corteza. Se estudian las modificaciones estructurales y químicas inducidas por el cambio de temperatura de depósito y su impacto en las propiedades magnéticas de las NPs. En particular se presenta la evolución del efecto de Exchange-Bias (EB) con la temperatura de depósito. Se muestra que la formación de una película intermedia de oro impide la oxidación y formación del CoO. Este cambio estructural reduce el acoplamiento ferromagnético/anti-ferromagnético, conduciendo a una disminución del EB. Se identifica la temperatura umbral de 500 K para la formación completa de esta capa intermedia de Au, donde se estabiliza el EB.

Al igual que las características de las partículas (tamaño, forma, estructura), influyen en sus propiedades, estas pueden ser controladas por la naturaleza de la matriz (aislante, conductora, magnética, porosa, etc.) en las que las NPs se encuentren inmersas así como la distancia media entre partículas. En la segunda parte se presenta el estudio del crecimiento y de las propiedades morfológicas, estructurales y magnéticas de NPs de CoAu embebidas en matrices no magnéticas. Las NPs fueron generadas con un sistema LECBD (Low Energy Cluster Beam Deposition). Se fabricaron películas de NPs de CoAu embebidas en

matrices de C y LiF. Los análisis estructurales mostraron que las NPs presentan una estructura tipo Au@Co@CoO. Los cambios morfológicos, químicos y magnéticos fueron relacionados con cada matriz. Se determinó la variación del porcentaje de óxido del cobalto y la temperatura de bloqueo de las NPs para cada matriz. Además se realizó un recocido de las NPs embebidas en C, el cual produjo un cambio estructural del Co de HCP a FCC y la difusión del oro hacia el exterior de la NPs, formando una estructura Co@Au. Se muestra que estos cambios estructurales inducen un aumento en los valores de magnetización de saturación y campo coercitivo.

Finalmente, en la tercera parte, se muestra la capacidad del sistema MICS (Multiple Ion Cluster Source) para fabricar NPs de alta calidad con diferentes estructuras y estequiometrias en un solo paso. Se presenta la calibración del sistema con dos de los magnetrones de manera independiente. Se muestra que el control individual de los parámetros de funcionamiento de cada uno de los magnetrones permite la obtención de un amplio abanico de NPs. En particular se muestra que el tamaño medio de las NPs, la tasa de depósito, y la tasa de depósito atómica pueden ser ajustados a través de los parámetros de funcionamiento de los magnetrones, tales como la potencia aplicada al magnetrón, el flujo de argón inyectado en cada magnetrón, el flujo total de argón y la longitud de agregación. Empleando la calibración de los blancos individuales, se fabricaron NPs bimetálicas de tres tipos: CoAu (aleación), Co@Au y Au@Co (de tipo núcleo@corteza). Se presenta el estudio de las propiedades químicas, morfológicas, estructurales y magnéticas de estas NPs. Finalmente se fabricaron y caracterizaron NPs Co@Ag@Au demostrando así la capacidad del sistema MICS para la fabricación de NPs con estructuras complejas.

Abstract

In the present work we present a study on the fabrication and characterization of nanoparticles (NPs) based on Co, Au and Ag. All the nanoparticle were generated using gas aggregation sources but in different experimental set-ups.

In the first part we present NPs CoAu generated using an ICS (Ion Cluster Source) and deposited on substrates kept at different temperatures. We show that an increasing deposition temperature induces the diffusion of Au to the surface of the NPs giving place to the generation of core@shell@shell NPs. We present the structural and chemical modifications induced by the deposition temperature and correlate them with the magnetic properties. In particular we present the evolution of the Exchange Bias (EB) as a function of the deposition temperature. We show that the formation of the intermediate Au shell protects the Co from oxidation. This structural change reduces the ferromagnetic/anti-ferromagnetic coupling with the corresponding reduction of the EB. It is shown that 500 K is the temperature where the formation of a complete Au shell takes place and the EB is stabilized.

Like the size, shape and structure determine the properties of the NPs, also the nature of the matrix (insulator, conductive, magnetic, etc) were they are embedded and their first neighbor distance are mandatory. In the second part, we present the study on the growth and characterization of the morphological, structural and magnetic properties of CoAu NPs embedded in non-magnetic matrices. The NPs were generated using a Low Energy Cluster Beam deposition system (LECBD) and embedded in C and LiF matrices. The structural analysis revealed that the NPs have an Au@Co@CoO structure. The morphological, chemical and magnetic

changes were correlated with the different matrices as well as the percentage of Co oxide and the blocking temperature. Additionally it is shown that the annealing of the NPs embedded in the C matrix induces the structural change from the HCP to the FCC structure and the diffusion of Au the outer-shell of the NPs originating Co@Au NPs. These structural modifications lead to an increase of the saturation magnetization and coercitivity.

Finally, in the third part, we demonstrate the capacity of the Multiple Ion Cluster Source (MICS) system to generate high quality NPs with controlled structure and stoichiometry in one-step. First we present the calibration of the system with 2 of the independent magnetrons. It is shown that the individual control of the working parameters of each of the magnetrons allows the generation of a wide range of NPs. In particular it is shown that the mean size, deposition rate and atomic deposition rate can be adjusted through the working parameters of the magnetrons like applied power, argon flux in each magnetron, total argon flux and aggregation length. Using the calibration of individual magnetrons, 3 types of NPs were generated and characterized: CoAu (alloy), Co@Au and Au@Co (core@shell). The study of their structural, chemical, morphological and magnetic properties is also presented. Finally NPs with structure Co@Ag@Au were fabricated and characterized, demonstrating the capacity of the MOCs for the generation of complex NPs.

CAPÍTULO 1

Introducción

1.1 Introducción.

Durante la última década se ha presenciado el inicio de una revolución científica basada en la capacidad de medir, manipular y organizar materia en escala nanométrica. La nanotecnología junto a las tecnologías de la información y la biotecnología son campos que han sufrido vertiginosos desarrollos en los últimos 15 años [1].

Nanotecnología y nanociencia son dos áreas de investigación ya consolidadas que abarcan el descubrimiento, la comprensión y la aplicación de nuevas propiedades que emergen o se mejoran desde el control de la composición, estructura y tamaño de la materia a escala nanométrica. El ganador del premio Nobel Richard Feynman, en 1959, fue el primero en hacer referencia a las posibilidades de la nanociencia y nanotecnología en su célebre discurso titulado: "There's Plenty of Room at the Bottom" (En el Fondo hay Espacio de Sobra) [2]. Auguraba que una gran cantidad de nuevos descubrimientos se realizarían si se pudiera fabricar materiales de dimensiones atómicas o moleculares. Con el avance de las técnicas experimentales y el desarrollo de la Microscopía Túnel de Barrido (STM) o de Fuerza Atómica (AFM), a finales de los años 80 se hizo posible observar materiales a escala atómica y la manipulación de átomos individuales. El control a nanoescala supone la habilidad de fabricar productos y construir máquinas con precisión atómica. Fabricar a escala "nano" significa poder acceder y manipular las estructuras moleculares y sus átomos. Para que se tenga una idea de la escala en la que se desarrolla la nanotecnología: la cabeza de un alfiler mide entre uno y dos milímetros (10^{-3} m), las células de las plantas y los animales alcanzan entre diez y cien micras (10^{-6} m), una molécula pequeña o el tamaño de varios átomos alineados equivale a un nanómetro (10^{-9} m) (cf. figura 1). Todos los materiales, dispositivos, instrumental, etc., que entren en esa escala se consideran (nanomateriales) o dispositivos nanotecnológicos. La nanotecnología promete soluciones a múltiples problemas que enfrenta actualmente la humanidad, como los ambientales, energéticos, de salud (nanomedicina), y muchos otros [3].

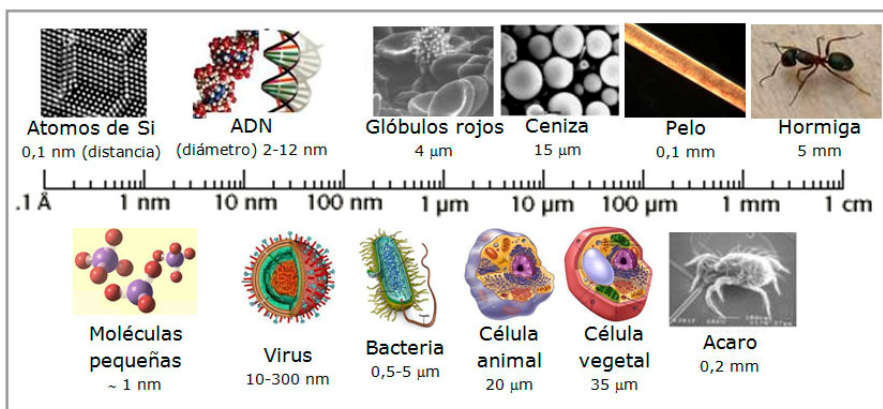


Figura 1. De los centímetros a los nanómetros. Escala de longitudes [4].

En la actualidad no hay una definición exacta de estos términos, sin embargo nanotecnología puede definirse como el estudio, diseño, creación, síntesis, manipulación y aplicación de materiales, aparatos y sistemas funcionales a través del control de la materia a nanoescala. Con el desarrollo de ingeniería y tecnología en este campo, se ha generado la habilidad del control a niveles atómicos y moleculares, creando estructuras con nuevas propiedades y aplicaciones, lo que da lugar a la comprensión sin precedentes y control sobre los elementos básicos de todos los objetos naturales y fabricados por el hombre. El campo de la ciencia y tecnología de nanoestructuras es un área interdisciplinaria de amplia investigación por todo el mundo, sus actividades de desarrollo han crecido de forma explosiva en los últimos años [5,6], debido a su tremendo potencial para cambiar la forma de cómo los materiales y productos son creados. A pesar de que hace sólo una década que comenzó el "despegue mundial" de este nuevo campo científico como se observa en la figura 2, hoy existen cerca de 3 mil productos generados con nanotecnología, la mayoría para usos industriales, aunque las investigaciones más avanzadas se registran en el campo de la informática, medicina y biología. Es de esperar que en el futuro la nanotecnología tendrá un mayor impacto en todas las actividades del quehacer humano, como medioambiente, sector energético, medicina, electrónica, exploración espacial, construcción, agricultura, cosmética, etc. [7].

La base de este campo nanotecnológico es que cualquier material (metal, cerámico, polímero, semiconductor, vidrio, compuesto), es creado a partir de bloques de construcción a nanoescala (Nanopartículas, Nanotubos, Nanocapas, etc), generados a partir de átomos y moléculas. Por lo que el control de la síntesis de estos bloques de construcción y su posterior ensamblaje en nanoestructuras es un tema fundamental. Este tipo de nanotecnología de ensamblaje se conoce como Bottom-Up, que literalmente se traduce desde abajo hasta arriba. Otro tipo de nanotecnología es el Top-down o de reducción de tamaño, en los que mecanismos y estructuras se miniaturizan hasta la escala nanométrica.

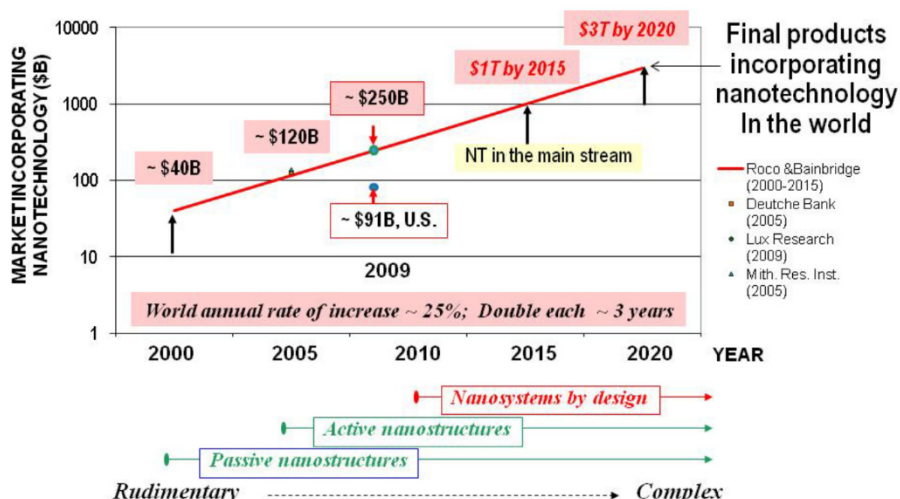


Figura 2. Línea de tiempo: proyección del mercado mundial de productos que incorporan nanotecnología, estimación basada en grandes compañías con programas I+D [7].

La nanociencia es más que la simple próxima frontera en miniaturización, debido a que las propiedades de los materiales y dispositivos cambian drásticamente cuando sus dimensiones características se reducen a una escala nanométrica, revelando un nuevo mundo lleno de posibilidades. Los nanomateriales presentan propiedades únicas que no están disponibles en los materiales macroscópicos convencionales. Estas propiedades únicas surgen

especialmente del incremento de la relación superficie/volumen y el aumento del porcentaje de los átomos en su superficie. Estos átomos localizados en la superficie tienen diferentes características de los de volumen, además, sus propiedades pueden ser modificadas y ajustadas [8]. La figura 3 ilustra como al disminuir el tamaño de partícula que forma al cubo, la superficie total del sistema aumenta, revelando el efecto que tiene la reducción de tamaño de las partículas sobre el porcentaje de superficie.

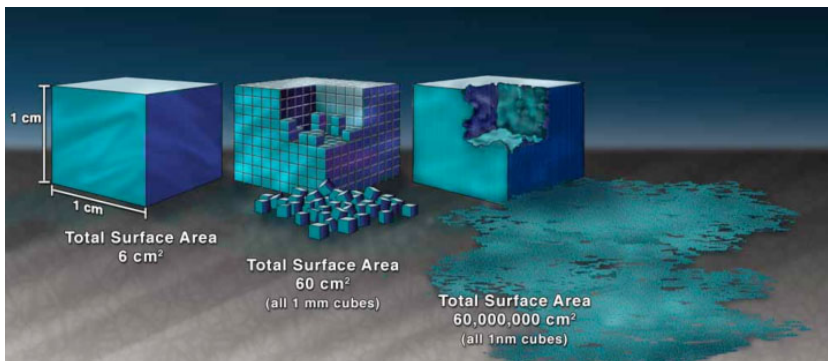


Figura 3. Ilustración del aumento de la superficie con respecto al tamaño de partícula [9].

En esencia, cualquier propiedad de un material puede ser drásticamente cambiada y diseñada, empleando un control selectivo de tamaño y estructura en la fabricación de los bloques de construcción a escala nanométrica. La importancia fundamental de estos bloques de construcción a nanoescala es ofrecer nuevas propiedades para aplicaciones que hasta ahora no son disponibles.

Los bloques de construcción o nanomateriales representan una gran variedad de materiales en la escala nanométrica. Las Nanopartículas (NPs) han sido consideradas como uno de los materiales básicos en la nanociencia y nanotecnología. El término “nanopartícula” se refiere a una partícula donde todas sus dimensiones están en escala nanométrica y existen en diversas formas, tales como esférica, triangular, cúbica, pentagonal, con forma de varilla, conchas, elipsoidal, etc.

Las NPs como bloques de construcción son particularmente atractivas, debido a sus propiedades ópticas, electrónicas, magnéticas y catalíticas únicas [10], muchas de las cuales pueden ser moduladas simplemente cambiando su tamaño, forma o funcionalizando la superficie, sin cambiar la composición del material. El conocimiento de este tipo de propiedades y características ha hecho posible aplicar NPs en diversas tecnologías, en áreas como electrónica, medicina y catálisis [11,12].

Los aspectos claves de las propiedades magnéticas de estas NPs son los efectos de tamaño y de superficie, efectos que dan lugar a diversas características y fenómenos especiales, ilustrados de manera sencilla en la figura 4. Estas características magnéticas sugieren que los materiales que contienen este tipo de NPs son de gran interés para un amplio rango de aplicaciones, incluyendo sistemas de almacenamiento de información [13,14], imanes permanentes, sistemas de refrigeración magnética [15], sensores magnéticos [16], tratamientos contra el cáncer [17], tomografía magnética de resonancia [18,19], marcado de células y entrega de fármacos [20–22], etc.

Entre los materiales magnéticos, el cobalto ha sido sujeto de una intensa investigación debido a sus propiedades magnéticas únicas, que lo hacen muy atractivo desde el punto de vista teórico y tecnológico. El cobalto es utilizado en la industria para multitud de aplicaciones, entre las que destacan: medios de grabación magnética, imanes, aleaciones para aplicaciones de alta temperatura y en todas aquellas en las que se necesite una alta resistencia a la corrosión y al desgaste, por ejemplo: turbinas de aviones, hornos metalúrgicos, materiales inoxidables, ferrofluidos, etc. Para la grabación magnética, el cobalto se utiliza tanto en el soporte magnético donde se almacena la información como en la cabeza grabadora. El disco duro de un ordenador consiste básicamente en una serie de películas delgadas depositadas sobre un sustrato, normalmente de vidrio. La capa magnética que contiene los bits de información consiste en pequeños granos columnares de CoPtCrB de tamaño nanométrico. Para aumentar la densidad de grabación es necesario reducir el tamaño de los granos, sin que disminuya su imanación y alta coercitividad. Esta necesidad ha dado lugar en los

últimos años a una fuerte actividad investigadora en el campo de las partículas monodominio con el Co como protagonista.

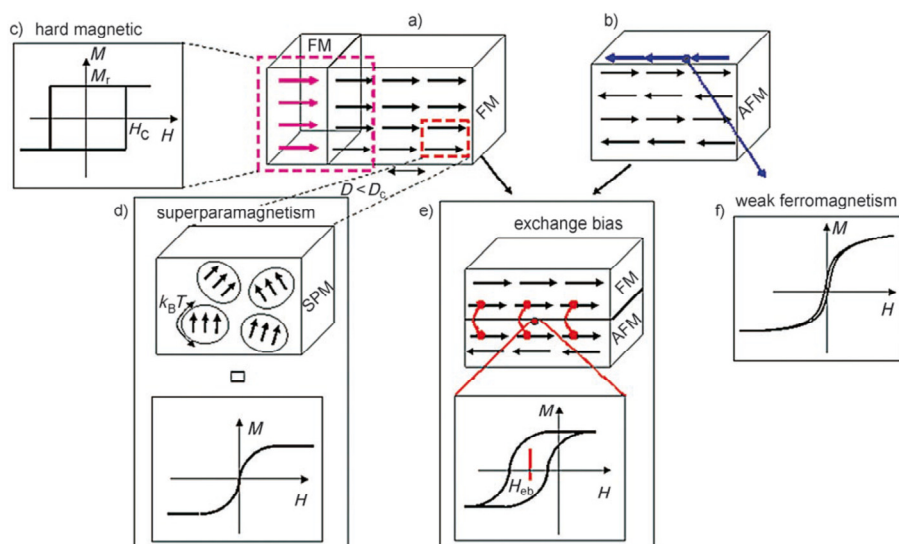


Figura 4. Esquema de los diferentes efectos magnéticos que presentan las NPs magnéticas. Configuración de espines en un sistema a) ferromagnético y b) antiferromagnético; D = diámetro, D_c = diámetro crítico. c) La combinación de dos diferentes fases ferromagnéticas (flechas magentas y flechas negras en (a)) pueden ser utilizados para la creación de imanes permanentes, que son materiales con alta magnetización de remanencia (M_r) y alta coercitividad (H_c). Al reducir el tamaño de partículas ferromagnéticas hasta la escala nanométrica, se llega a alcanzar el régimen de monodominio, $D < D_c$. La imanación de estas partículas puede fluctuar fácilmente debido a la energía térmica, dándose el fenómeno llamado superparamagnetismo. Las partículas superparamagnéticas no exhiben remanencia o coercitividad, por lo que no hay histéresis en la curva de magnetización. e) La interacción (acoplamiento entre puntos rojos) de la intercara entre los sistemas ferromagnético y antiferromagnético produce el efecto de Exchange Bias, que desplaza el eje de la curva de magnetización. f) NPs antiferromagnéticas pueden exhibir una relajación superparamagnética, así como una magnetización neta derivada de espines no compensados en la superficie (flechas azules en (b)) [18].

Sin embargo en este rango de tamaños, las partículas son intrínsecamente inestables para largos periodos de tiempo y tienden

a formar aglomerados con propiedades diferentes. Por otra parte las NPs sin protección son químicamente reactivas y se oxidan fácilmente con el aire, lo que resulta generalmente en la pérdida del magnetismo. Por otro lado, la baja biocompatibilidad, especialmente de las NPs de Co, reduce las posibles aplicaciones en biomedicina. Para muchas aplicaciones es crucial desarrollar estrategias de protección para estabilizar químicamente las NPs magnéticas.

Otro tipo de NPs que ha adquirido una considerable atención en los últimos años son las NPs de oro [23–26]. Entre sus principales características resaltan su fácil funcionalización y aplicación en tratamientos dirigidos contra el cáncer, como la radioterapia y la terapia fototérmica [23]. Esta terapia se fundamenta en la propiedad de las NPs de Au de emitir calor en presencia de luz láser, actuando como auténticos «nano-calefactores». Otra interesante característica en estas NPs es la resonancia de plasmones de superficie (SPR) [27]. Esta propiedad óptica consiste en una oscilación colectiva de los electrones en el seno del material cuando son excitados con luz. La SPR es la base de muchas aplicaciones tecnológicas. La SPR es muy sensible a cambios en la superficie del metal, en particular a cambios en la función dieléctrica del medio, por lo que se puede usar para la detección de moléculas adsorbidas en la superficie. Aparecen así algunas de las aplicaciones, como son los chips de análisis de ADN y los dispositivos identificadores de proteínas [23,28].

El deseo de fabricar materiales con propiedades bien definidas, y estructuras controlables en la escala nanométrica, junto con la flexibilidad ofrecida por materiales de aleación, ha generado gran interés en el estudio de NPs bimetálicas y trimetálicas de aleación. Una de las principales razones por las que se fabrican este tipo de NPs, es el hecho de que sus propiedades físicas y químicas, pueden ser adaptadas con la variación de la composición, el ordenamiento atómico y tamaño, presentando propiedades catalíticas, electrónicas y ópticas, más interesantes, que las partículas monometálicas correspondientes [29–31].

Para resolver problemas de inestabilidad, cambios químicos no deseados como la oxidación, y presentar una plataforma para la funcionalización y aplicaciones biomédicas, es necesario el desarrollo

de estructuras de NPs más sofisticadas [32]. Las NPs de estructura tipo core@shell (núcleo@corteza) [33] presentan una configuración estructural más compleja. En la figura 5 se ilustra este tipo de NPs y algunas de sus muchas aplicaciones. Las NPs núcleo@corteza, han recibido una gran atención, debido a que sus propiedades físicas y químicas dependen en gran medida de los componentes de su estructura y fenómenos de intercara. Esta dependencia abre la posibilidad de ajustar las propiedades mediante el control de su composición química, morfología y estructura [34]. Debido a la enorme demanda de materiales más avanzados, impulsados por los requisitos funcionales de la tecnología moderna, este tipo de NPs ha atraído mucho interés tanto para investigaciones fundamentales [35] como para aplicaciones prácticas [36].

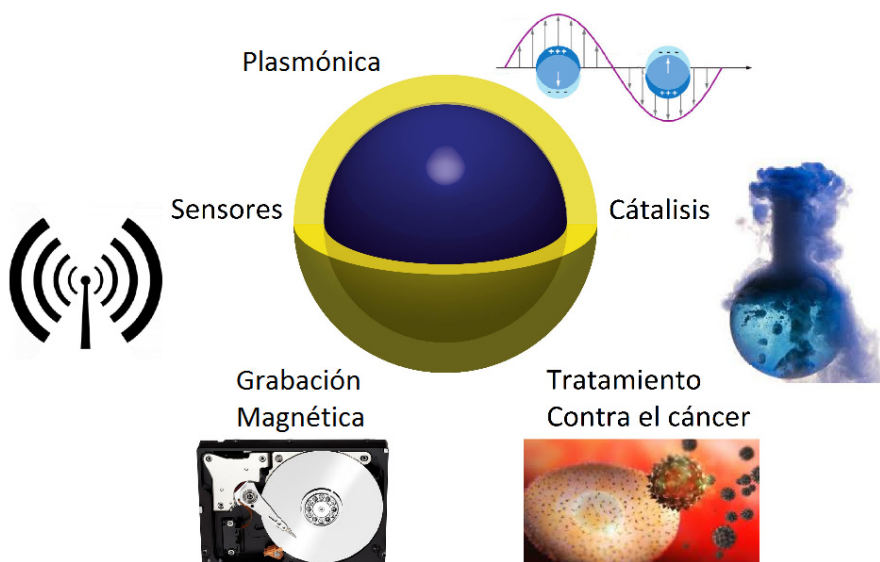


Figura 5. Estructura de una NPs tipo núcleo@corteza: El núcleo (azul) de la NP es revestido por una corteza (amarillo), se muestran algunas de sus múltiples aplicaciones.[33]

Siguiendo esta ruta en el diseño de nanoestructuras, se podría fabricar nuevas y más interesantes NPs como el tipo aleación@corteza [37] o multi-corteza [38,39] convirtiendo estas

NPs en sistemas muy flexibles y con múltiples propiedades y aplicaciones.

Sobre el desarrollo de esta tesis

El objetivo principal de esta tesis doctoral es el estudio de las propiedades morfológicas, estructurales y magnéticas de NPs con tres tipos de estructura: aleación (CoAu), núcleo@corteza (Co@Au - Au@Co), y multi-corteza (CoAu@Au - Co@Au@CoO - Co@Ag@Au).

El motivo inicial que nos estimuló al estudio y fabricación de este tipo de partículas, fue el desafío de producir sistemas con nuevas estructuras complejas y estudiar sus propiedades.

Para la fabricación de NPs en este trabajo se emplearon tres tipos de sistemas: una fuente de agregados (ICS) de un solo magnetron y una fuente múltiple de agregados (MICS), que combina tres magnetrones independientes. También se utilizó un sistema vaporización láser (LECBD). Cada sistema de fabricación presentó sus propios retos tecnológicos y características de fabricación que fueron resueltos durante el avance de esta investigación. Según la técnica se fabricaron NPs tipo aleación, núcleo@corteza y multi-corteza. A continuación se presenta la estructura y un breve resumen de este trabajo de tesis:

En el capítulo 2 se describen los sistemas experimentales utilizados para fabricar las muestras y las técnicas empleadas para su caracterización.

En el capítulo 3 se presentan los resultados de NPs de aleación CoAu fabricadas en una fuente de agregados o Ion Cluster Source (ICS). Se estudia el cambio de sus propiedades físicas en función de la temperatura de depósito y porcentaje de recubrimiento. Se relaciona el incremento de la temperatura de depósito con los cambios en la estructura cristalina, además se observa la migración de oro a la superficie de las NPs, originando una estructura tipo núcleo@corteza@corteza. Se estudia el efecto de estos cambios sobre las propiedades magnéticas de las NPs, en especial la manifestación del efecto de Exchange Bias (EB) y su

evolución para bajos y altos recubrimientos con diferentes temperaturas de depósito.

En el capítulo 4 se realizan estudios sobre las propiedades físicas de NPs CoAu embebidas en matrices no magnéticas en condiciones de ultra alto vacío. Para este caso las NPs son fabricadas combinando las técnicas de vaporización láser para depósitos de agregados con baja energía (LECBD) y un evaporador de haz de electrones. Se emplean dos tipos de matrices para embeber las NPs: C y LiF. Con el fin de comparar el efecto de las matrices en las propiedades de las NPs se fabricaron también sistemas con NPs CoAu sin matriz. Se estableció la dependencia del volumen del Co ferromagnético con la matriz empleada. Se demuestra que el aumento de la oxidación del Co produce un incremento en la temperatura de bloqueo. Además se realizó un recocido en las NPs embebidas en C. El recocido evidencia un cambio estructural de las NPs y la difusión del Au hacia el exterior, formando una estructura Co@Au. Se evidencia el aumento en los valores de M_s y H_c debido a los cambios estructurales ocasionados por el recocido.

En el capítulo 5 se presenta la calibración del nuevo sistema de fabricación de NPs llamado fuente múltiple de agregados o por sus siglas en inglés MICS (Multiple Ion Cluster Source). La calibración del sistema se realizó con dos de los magnetrones de manera independiente. Se presenta la evolución del tamaño promedio y la tasa de depósito de NPs Co y Au en función de la potencia, el flujo de argón aplicado al magnetrón, la longitud de agregación y el flujo total de argón en la MICS. Empleando la calibración de los blancos individuales, se fabricaron NPs bimetálicas de tres tipos: CoAu (aleación), Co@Au y Au@Co (de tipo núcleo@corteza). Se estudió su composición química, morfología y estructura. El estudio de las propiedades magnéticas en algunos de estos sistemas revela la importancia del tipo de estructura y composición. Finalmente se fabricó el sistema Co@Ag@Au para demostrar el amplio abanico de posibilidades que posee el sistema MICS para la fabricación de NPs con estructuras complejas.

En el capítulo 6 se presentan las conclusiones finales de este trabajo.

Bibliografía

- [1] A. Correia, L. Hernández, P. Serena, "Estudios de las actividades y necesidades, en el área de las Nanociencias/Nanotecnologías para el periodo 2005-2010 en España", NanoSpain: Documents, pp. 109, 2004.
- [2] Richard P. Feynman, "There's Plenty of Room at the Bottom", Caltech Engineering and Science, vol. 23, no. 5, pp. 22–36, 1960.
- [3] United States National Nanotechnology Initiative, "<http://www.nano.gov/>", 2014.
- [4] F. M. Britto, G. R. Castro, "Nanotecnología , hacia un nuevo portal científico-tecnológico", Revista QuímicaViva, vol. 11, no. 3, pp. 171–183, 2012.
- [5] A. Serena, P. A. Correia, "Nanotechnology in Spain: from basic science to the market", Proyecto de Divulgación La Cultura Científica, 2012.
- [6] M. C. Roco, "International Perspective on Government Nanotechnology Funding in 2005", Journal of Nanoparticle Research, vol. 7, no. 6, pp. 707–712, 2005.
- [7] M. Roco, C. Mirkin, M. Hersam, "Nanotechnology Research Directions for Societal Needs in 2020", pp. 610, 2010.
- [8] J. Granda, Propiedades Magnéticas de Nanopartículas de Oro, Universidad Complutense de Madrid, 2009.
- [9] United States National Nanotechnology Initiative, "<http://www.nano.gov/nanotech-101/special>", What's so Special about the Nanoscale, 2014.
- [10] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, M. El-Sayed, "Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes", Chemical Reviews, vol. 105, no. 4, pp. 1025–1102, 2005.
- [11] A. N. Shipway, E. Katz, I. Willner, "Nanoparticle arrays on surfaces for electronic, optical, and sensor applications.",

- Chemphyschem : A European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry, vol. 1, no. 1, pp. 18–52, 2000.
- [12] F. E. Kruis, H. Fissan, A. Peled, "Synthesis of nanoparticles in the gas phase for electronic, optical and magnetic applications—a review", *Journal of Aerosol Science*, vol. 29, no. 5-6, pp. 511–535, 1998.
- [13] A. Moser, K. Takano, D. T. Margulies, M. Albrecht, Y. Sonobe, Y. Ikeda, et al., "Magnetic recording : advancing into the future", *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 35, no. 19, pp. 157–167, 2002.
- [14] C. A. Ross, "Patterned Magnetic Recording Media", *Annual Review of Materials Research*, vol. 31, pp. 203–235, 2001.
- [15] P. Poddar, J. Gass, D. J. Rebar, S. Srinath, H. Srikanth, S. Morrison, et al., "Magnetocaloric effect in ferrite nanoparticles", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 307, no. 2, pp. 227–231, 2006.
- [16] L. Wang, W. Ma, L. Xu, W. Chen, Y. Zhu, C. Xu, et al., "Nanoparticle-based environmental sensors", *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 70, no. 3-6, pp. 265–274, 2010.
- [17] S. Mornet, S. Vasseur, F. Grasset, E. Duguet, "Magnetic nanoparticle design for medical diagnosis and therapy", *Journal of Materials Chemistry*, vol. 14, no. 14, pp. 2161–2175, 2004.
- [18] A. Lu, E. L. Salabas, F. Schüth, "Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application", *Angewandte Chemie (International Ed. in English)*, vol. 46, no. 8, pp. 1222–44, 2007.
- [19] D. K. Kim, Y. Zhang, J. Kehr, T. Klason, B. Bjelke, M. Muhammed, "Characterization and MRI study of surfactant-coated superparamagnetic nanoparticles administered into the rat brain", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 225, no. 1-2, pp. 256–261, 2001.

- [20] C. M. Niemeyer, "Nanoparticles, Proteins, and Nucleic Acids: Biotechnology Meets Materials Science", *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 40, no. 22, pp. 4128–4158, 2001.
- [21] O. Veisheh, J. W. Gunn, M. Zhang, "Design and fabrication of magnetic nanoparticles for targeted drug delivery and imaging.", *Advanced Drug Delivery Reviews*, vol. 62, no. 3, pp. 284–304, 2010.
- [22] Q. A. Pankhurst, J. Connolly, S. K. Jones, J. Dobson, "Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine", *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 36, no. 13, pp. 167–181, 2003.
- [23] M. C. Daniel, D. Astruc, "Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology.", *Chemical Reviews*, vol. 104, no. 1, pp. 293–346, 2004.
- [24] K. Saha, S. S. Agasti, C. Kim, X. Li, V. M. Rotello, "Gold nanoparticles in chemical and biological sensing.", *Chemical Reviews*, vol. 112, no. 5, pp. 2739–79, 2012.
- [25] R. Sardar, A. M. Funston, P. Mulvaney, R. W. Murray, "Gold nanoparticles: past, present, and future.", *Langmuir*, vol. 25, no. 24, pp. 13840–51, 2009.
- [26] F. Lu, T. L. Doane, J. Zhu, C. Burda, "Gold nanoparticles for diagnostic sensing and therapy", *Inorganica Chimica Acta*, vol. 393, pp. 142–153, 2012.
- [27] H. Liang, L. Wan, C. Bai, L. Jiang, "Gold hollow nanospheres: tunable surface plasmon resonance controlled by interior-cavity sizes.", *The Journal of Physical Chemistry. B*, vol. 109, no. 16, pp. 7795–800, 2005.
- [28] M. Lismont, L. Dreesen, "Comparative study of Ag and Au nanoparticles biosensors based on surface plasmon resonance phenomenon", *Materials Science and Engineering: C*, vol. 32, no. 6, pp. 1437–1442, 2012.

- [29] N. Toshima, T. Yonezawa, "Bimetallic nanoparticles novel materials for chemical and physical applications", *New Journal of Chemistry*, no. 11, pp. 1179–1201, 1998.
- [30] R. Ferrando, J. Jellinek, R. L. Johnston, "Nanoalloys: From Theory to Applications of Alloy Clusters and Nanoparticles", *Chemical Reviews*, vol. 108, no. 3, pp. 845–910, 2008.
- [31] G. Cheng, A. R. Hight Walker, "Synthesis and characterization of cobalt/gold bimetallic nanoparticles", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 311, no. 1, pp. 31–35, 2007.
- [32] S. Cho, J. Idrobo, J. Olamit, K. Liu, N. D. Browning, S. M. Kauzlarich, et al., "Growth Mechanisms and Oxidation Resistance of Gold-Coated Iron Nanoparticles", no. 19, pp. 3181–3186, 2005.
- [33] R. Ghosh Chaudhuri, S. Paria, "Core/shell nanoparticles: classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications", *Chemical Reviews*, vol. 112, no. 4, pp. 2373–433, 2012.
- [34] D. Llamasa Perez, A. Espinosa, L. Martínez, E. Roma, C. Ballesteros, A. Mayoral, et al., "Thermal Diffusion at Nanoscale : From CoAu Alloy Nanoparticles to Co @ Au Core / Shell Structures", *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, pp. 3101–3108, 2013.
- [35] H. Zeng, S. Sun, J. Li, Z. L. Wang, J. P. Liu, "Tailoring magnetic properties of core/shell nanoparticles", *Applied Physics Letters*, vol. 85, no. 5, pp. 792, 2004.
- [36] J. Lim, S. a. Majetich, "Composite magnetic–plasmonic nanoparticles for biomedicine: Manipulation and imaging", *Nano Today*, vol. 8, no. 1, pp. 98–113, 2013.
- [37] Y. Xu, J. Wang, "FeCo–Au core-shell nanocrystals", *Applied Physics Letters*, vol. 91, no. 23, pp. 233107, 2007.
- [38] B. Rodríguez-González, A. Burrows, M. Watanabe, C. J. Kiely, L. M. Liz Marzán, "Multishell bimetallic AuAg nanoparticles: synthesis, structure and optical properties", *Journal of Materials Chemistry*, vol. 15, no. 17, pp. 1755, 2005.

- [39] S. H. Johnson, C. L. Johnson, S. J. May, S. Hirsch, M. W. Cole, J. E. Spanier, "Co@CoO@Au core-multi-shell nanocrystals", *Journal of Materials Chemistry*, vol. 20, no. 3, pp. 439–443, 2010.

CAPÍTULO 2

Técnicas Experimentales

2.1. Introducción

En este capítulo se presentan los sistemas para la fabricación y caracterización de NPs. En la primera parte se explica el método físico que se empleó para la fabricación de las NPs: la técnica de gas de agregación. Se exponen las características de los equipos de fabricación utilizados y su funcionamiento, además, se explican los fenómenos involucrados durante la formación de las NPs. En la segunda parte, se describen las técnicas empleadas para la caracterización morfológica, estructural, química y magnética de las NPs.

El reto nanotecnológico de producir NPs con un preciso control de tamaño, composición química, estructura cristalina y características de superficie, ha generado el desarrollo de múltiples estrategias para la fabricación y producción comercial de NPs. Diseñar nuevos modelos de sistemas de producción, es uno de los principales objetivos nanotecnológicos, sin embargo es razonable considerar que el éxito de la nanotecnología se basará en su capacidad de complementar las tecnologías actuales antes de sustituirlas [1].

Existe una amplia gama de técnicas para la fabricación de NPs [2–5]. En términos generales las técnicas se pueden clasificar entre métodos químicos y físicos [6]. Los métodos basados en procedimientos químicos son los más utilizados, debido a su relativa facilidad de uso y bajo coste. Los métodos físicos y en especial los métodos con tecnologías de vacío, basados en vaporización y el posterior enfriamiento del vapor, se utilizan comúnmente a nivel de laboratorio para el propósito de investigaciones. Estos procesos emplean fuentes de gas de agregación en alto vacío, por lo que generalmente son más puros que los procesos en medios líquidos. Los procesos de fabricación que emplean líquidos ultra puros, pueden producir NPs que contienen trazas de minerales, perjudiciales para aplicaciones electrónicas [7]. En los sistemas de fabricación en vacío estas impurezas pueden evitarse. Otro problema que presenta la fabricación de NPs en procesos químicos, en especial

en coloides, es el empleo de ligandos o agentes de recubrimiento, que pueden generar cambios de las propiedades superficiales de las NPs.

El amplio rango de las aplicaciones que poseen actualmente las NPs, no hubiera sido posible si no existiera un profundo estudio de sus características y propiedades. La invención del microscopio de efecto túnel (STM), significó un gran avance para el estudio de los nanomateriales. El desarrollo de nuevas nanoestructuras y sus posibles propiedades impulsó la invención de nuevos instrumentos de caracterización y mejoras en técnicas existentes. Con el desarrollo del microscopio de fuerza atómica (AFM) y la Microscopía Electrónica de Transmisión a alta resolución (HR-TEM), se hicieron posibles análisis morfológicos, estudios de la estructura cristalográfica y determinación de la composición química a escala atómica. El análisis de éstas características, junto con sistemas de caracterización magnética altamente sensibles como el SQUID, permitió relacionar propiedades fisicoquímicas, ópticas y magnéticas, que dieron a las NPs el alto valor nanotecnológico que en el momento poseen.

2.2 Sistema de fabricación de NPs

En las últimas décadas, la fabricación de NPs con fuentes de gas de agregación ha despertado un especial interés, debido a la gran variedad de NPs que pueden ser fabricadas [8]. El método ha evolucionado hasta tal punto que es posible producir NPs formadas con unos cuantos átomos, hasta fabricar NPs con un gran número de átomos [9,10]. Para la fabricación de NPs con esta técnica, se requiere la evaporación o pulverización del material que constituirá las NPs. Esto se logra por métodos de calentamiento, plasma o láser, dando gran flexibilidad a esta técnica. Durante este proceso se crea un gas supersaturado dentro de un flujo de gas inerte de enfriamiento (gas de agregación), a una presión relativamente alta, lo que conduce a la nucleación o agregación de los átomos que fueron pulverizados, originando la formación de las NPs. La zona

donde se realiza este proceso dentro del sistema de fabricación, es llamada zona de agregación y las características de las NPs formadas dependerán, en parte, de la longitud de esta zona. En la figura 1 se muestra un esquema general del proceso de formación de NPs en una fuente de gas de agregación. Al final de esta sección se estudiará con más detalle el proceso de agregación y formación de las NPs. La producción de NPs por esta técnica ofrece grandes ventajas sobre otras, como el control de la energía de depósito [11], que influye en la morfología de las NPs depositadas sobre un sustrato [5] y la fabricación de NPs sin la necesidad de cubrirlas con materiales que inhiban su aglomeración, como sucede en los métodos químicos, lo que permite el estudio directo de su actividad química.

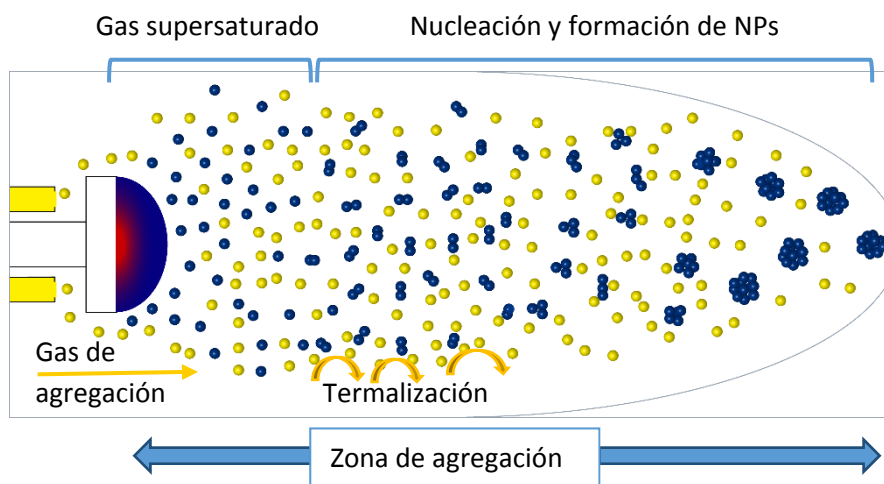


Figura 1. Esquema general de la formación de NPs en una fuente de gas de agregación.

Los sistemas de fabricación de NPs basados en la técnica de gas de agregación se caracterizan por el sistema empleado para producir el gas supersaturado que formará las NPs [6,12]. Los sistemas que utilizan la ablación láser [13], emplean un láser pulsado de alta potencia para vaporizar un blanco en movimiento. Estos sistemas son bastante populares, debido a la amplia gama de materiales que se pueden producir, pero debido al proceso de formación no continuo de las NPs, causado por la naturaleza del

láser, puede resultar indeseable en muchas aplicaciones. Las técnicas que emplean procesos de evaporación por calentamiento [14], ofrecen una fabricación continua de NPs, aunque el rango de materiales está limitado por tener un punto de fusión suficientemente bajo; además las NPs formadas con esta fuente no presentan carga eléctrica, lo que hace necesario realizar un proceso de ionización para realizar un filtro en masa [15]. Los equipos que emplean la pulverización catódica o Sputtering en inglés, ofrecen un método para la vaporización de materiales sin las limitaciones del proceso de calentamiento. Las NPs fabricadas por este método son obtenidas de manera continua y su proceso de fabricación es altamente controlado. Otra característica importante de esta técnica es la presencia de carga en las NPs [16] lo que permite su filtrado en masa (cuadрупolos) reduciendo así la dispersión en tamaños.

Los primeros sistemas de fabricación por gas de agregación con sputtering fueron diseñados por Haberland en 1990 [17]. A parte del carácter continuo de la fabricación de NPs y la posibilidad de reducir la distribución de tamaños con un filtro cuadrupolar, otras importantes características de este sistema son: la alta pureza de las NPs fabricadas gracias a la fabricación en alto vacío y la gran variedad de materiales que pueden ser obtenidos de manera sencilla, incluyendo metales, aleaciones, compuestos intermetálicos, materiales cerámicos y semiconductores. Además mostraremos en esta tesis que se puede producir en un solo paso NPs con estructuras complejas tipo núcleo@corteza, a diferencia de los métodos de fabricación en fase líquida, que requieren múltiples pasos para la formación de estas estructuras [4]. Para el desarrollo de esta tesis se emplearon tres equipos basados en la técnica de gas de agregación. El primero equipo es una Ion Cluster Source (ICS), en el que se emplea un único magnetrón. En el segundo sistema llamado Multiple Ion Cluster Source (MICS), el único magnetrón ha sido reemplazado por tres magnetrones independientes, dando la posibilidad de fabricar NPs con tres materiales distintos de manera controlada. El tercer equipo utiliza la vaporización láser (LECBD) y está conectado a una célula de evaporación que se utiliza en co-depósito para producir películas de NPs embebidas en diferentes tipos de matrices. A continuación se presentan los detalles de las fuentes de fabricación.

2.2.1 Ion Cluster Source (ICS)

El sistema ICS como técnica prometedora, ha atraído mucha atención para la fabricación de materiales de baja dimensionalidad [18–21]. Es un equipo flexible, que puede ser adaptado a múltiples sistemas compatibles con alto vacío [22]. Este equipo no solo proporciona nanomateriales de alta calidad [23], también permite fabricar NPs con tamaño y estructura definidos [24–26].

El sistema de fabricación de NPs ICS, es una fuente comercial de gas de agregación NC200U-B de OAR (Oxford Applied Research) [27] compatible ultra alto vacío (UHV). La fuente está equipada con un magnetron sputtering que puede trabajar en modo DC/RF dependiendo del material del blanco. El tamaño de las NPs se puede variar mediante el ajuste de varios parámetros (típicamente de 1 - 20 nm), tales como la potencia suministrada al magnetrón, el tamaño de la abertura de salida de la zona de agregación, los flujos de los gases (típicamente Ar y He), la temperatura del sistema, la distancia entre el magnetrón y la apertura de salida (longitud de agregación).

Para la fabricación de NPs en esta tesis se trabajó en modo DC, con un blanco de $\text{Co}_{95}\text{Au}_5$ de 2 pulgadas de diámetro. El montaje experimental y el esquema de la ICS del grupo Low dimensional Advanced Materials del ICMM que se utilizó para esta tesis se muestran en la figura 2. A continuación se presentan las características y funcionamiento de los módulos que conforman el sistema de fabricación ICS.

El sistema de fabricación consta de una ICS con su magnetrón y zona de agregación, donde se forman las NPs. La ICS está conectada a una cámara de depósito donde se coloca el sustrato que está posicionado en un manipulador que consta de un horno. El magnetrón funciona bajo el principio de la pulverización catódica asistida por campo magnético (Magnetron Sputtering). Todo el sistema es compatible con ultra alto vacío.

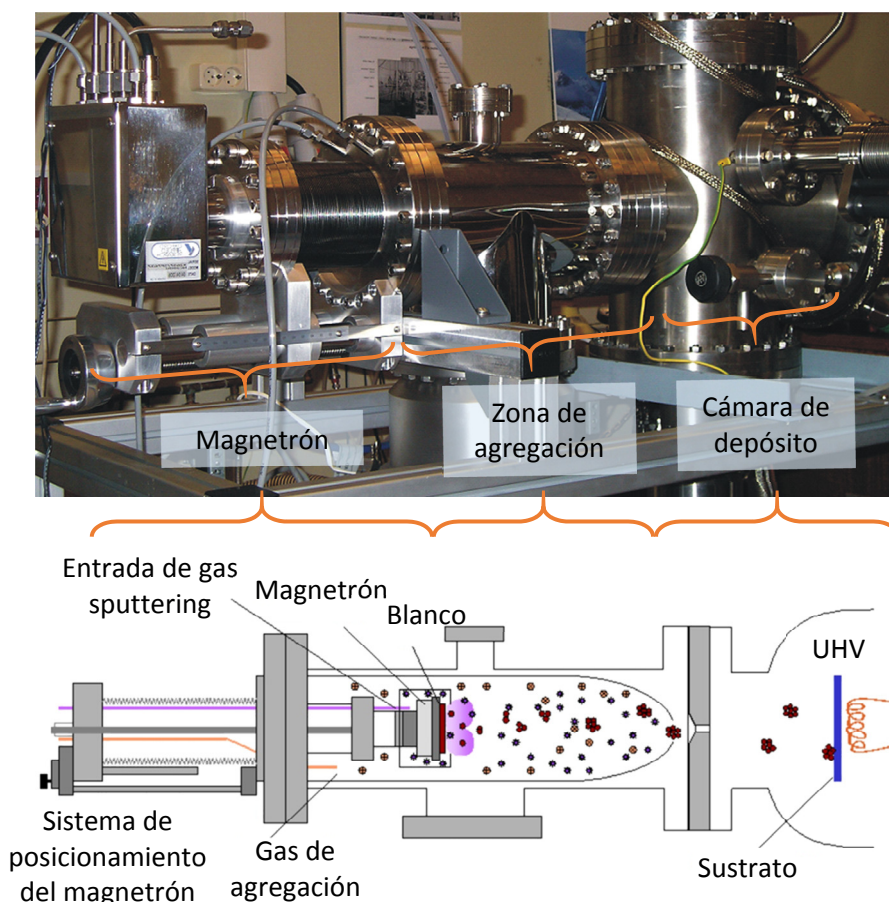


Figura 2. Imagen y esquema de fuente de gas de agregación con magnetron Sputtering.

La técnica de Sputtering consiste en aplicar un voltaje suficiente para producir un plasma (de argón por ejemplo) cerca de un cátodo y acelerar los iones del plasma hacia el cátodo para pulverizarlo. El magnetron está conectado por medio de la brida de conexión a la zona de agregación o tubo de agregación donde se forman las NPs. Al cambiar la posición del magnetron en la zona de agregación, se controla el tiempo de permanencia de los agregados en formación dentro de esta zona y como consecuencia su tamaño.

El proceso de formación de las NPs se explicará más adelante. Las NPs formadas salen de la zona de agregación y entran en la cámara de depósito gracias al gradiente de presión entre la zona de

agregación y la cámara de depósito. Los sustratos sobre los que se depositan las NPs son introducidos en esta cámara a través un sistema de transferencia con entrada rápida (load-lock). La distancia entre los sustratos y el diafragma de salida de la zona de agregación es de unos 200 mm.

Con las ICS, los parámetros de fabricación de las NPs se ajustan de forma independiente de las condiciones del sustrato, que puede ser de cualquier material, con cualquier tipo de acabado de superficie y a cualquier temperatura.

Magnetron Sputtering

La pulverización catódica con magnetrón o magnetron sputtering, se ha desarrollado rápidamente en la última década, hasta el punto en que se ha establecido como el proceso de elección para la fabricación de una amplia gama de aplicaciones industrialmente importantes. El motor de este desarrollo ha sido la creciente demanda de materiales funcionales de alta calidad en muchos sectores diferentes del mercado. En esta técnica, los iones formados en un plasma son acelerados hacia el material que se desea depositar, mediante un campo eléctrico. El plasma está formado por un gas ionizado, en este caso argón. El alto voltaje entre el cátodo y el ánodo provoca que los iones del gas ionizado golpeen el blanco con la energía suficiente para arrancar átomos de la superficie del cátodo, mediante un proceso de transferencia de momento [28]. Las múltiples colisiones hacen posible que algunos átomos del material adquieran la suficiente energía para abandonar la superficie y formen un gas supersaturado, condición necesaria para que se produzca un efecto de nucleación y se formen las NPs. La mayor parte de la energía proporcionada por los iones incidentes se transforma en calor, siendo este disipado mediante un circuito de refrigeración que evita el sobrecalentamiento del cátodo.

Cuando los iones chocan con el cátodo, además de la erosión del material se producen otros efectos, como la emisión de iones y electrones secundarios, parte de estos se recombinan y provocan la emisión de luz en la superficie del cátodo. La emisión de electrones secundarios contribuye a aumentar el grado de ionización del plasma

y por tanto provoca que el bombardeo sea más intenso. Este efecto se aprovecha para aumentar la eficiencia del proceso, mediante la utilización de imanes que confinan el movimiento de estos electrones secundarios [29]. En la figura 3 se muestra un esquema del mecanismo de pulverización de un blanco mediante magnetron sputtering.

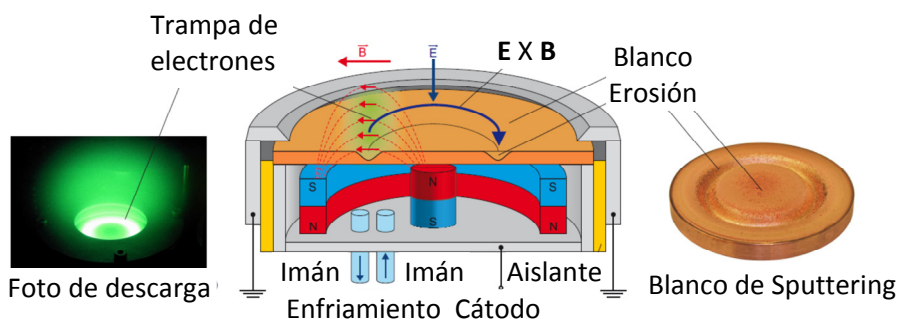


Figura 3. Foto de descarga, esquema y principio del Magnetron Sputtering.

Los electrones son atrapados por la fuerza de Lorentz $\mathbf{K} = \mathbf{E} \times \mathbf{B}$, en un campo magnético, lo que resulta en una mayor ionización de los átomos de argón y una mayor pulverización en las regiones donde el campo magnético es mayor.

Entre las distintas geometrías de magnetrón, el más utilizado actualmente es el magnetrón planar, ya que es la geometría más efectiva para cubrir sustratos planos de forma uniforme, permitiendo además trabajar a presiones más bajas (10^{-3} mbar) y voltajes menos elevados ($\approx 200 - 500$ V) [30]. Los magnetrones utilizados en este trabajo son de forma circular.

Materiales para fabricación de NPs en la ICS

Al poder emplearse diferentes tipos de blancos de pulverización, el sistema de fabricación ICS permite la fabricación de un amplio rango de NPs. En la figura 4 se ilustran los elementos que se pueden usar para la fabricación de NPs de un solo elemento con una ICS. Además se pueden fabricar NPs compuestas a partir de

blancos de aleación o NPs oxidadas mediante la adición de O₂ en la zona de agregación durante la fabricación.

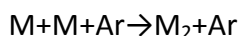
La imagen muestra una tabla periódica de elementos químicos. Los elementos que están resaltados en color naranja son: B, C, N, O, F, Ne; Al, Si, P, S, Cl, Ar; Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Kr; Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, I, Xe; Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Po, At, Rn. Los elementos que no están resaltados son: H, He, Li, Be, Na, Mg, K, Ca, Sc, Y, Rb, Sr, Lu, Ba, Cs, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Scandium, Yttrium, Lanthanum, Cerium, Praseodymium, Neodymium, Promethium, Samarium, Europium, Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Holmium, Erbium, Thulium, Ytterbium, and all elements in the s-block (Li, Be, Na, Mg, K, Ca, Rb, Sr, Cs, Ba) and the p-block (B, C, N, O, F, Ne, Al, Si, P, S, Cl, Ar, Ga, Ge, As, Se, Br, Kr, In, Sn, Sb, Te, I, Xe, Tl, Pb, Bi, Po, At, Rn).

Figura 4: los materiales que pueden ser utilizados como blancos en la fuente ICS se resaltan en color naranja.

Proceso de nucleación y crecimiento de NPs

Idealmente se desea fabricar NPs monodispersas, de tamaño controlable, por una ruta simple, eficaz y totalmente reproducible. Por esta razón, las características en el proceso formación de las NPs son muy importantes. La formación de las NPs puede ser dividida en dos etapas: nucleación y crecimiento.

En la etapa de nucleación se crean condiciones de presión y temperatura, para formar una mezcla fase-vapor supersaturada. Si el grado de supersaturación es suficiente y si la reacción/condensación cinética lo permite, las partículas nuclearán homogéneamente. El proceso puede ser explicado por la colisión de tres cuerpos:



Donde M son los átomos que formaran la nanopartícula y Ar los átomos del gas de agregación, la adición de átomos M, conducirá a la formación de una nanopartícula (M₂). Los átomos del gas de agregación son necesarios para tomar el exceso de energía resultante de la formación de la nanopartícula y dar estabilidad a la nanopartícula formada. De acuerdo con la teoría clásica de nucleación, sólo las NPs con un tamaño por encima de un cierto valor son estables y pueden ser empleadas para iniciar el proceso de crecimiento. Este valor de tamaño se denomina tamaño crítico de la

nanopartícula y depende de las condiciones experimentales (presión, temperatura, supersaturación, etc.) [31]. Experimentalmente se ha comprobado, que el aumento de las presiones parciales, tanto del gas de agregación como de sputtering, aumenta el tamaño de las NPs [32]. El incremento del gas de agregación ocasiona un aumento de la tasa de formación de las NPs, además, un incremento de la cantidad de los átomos de gas inerte conduce a una mayor estabilización de la formación de las NPs.

Para la etapa de crecimiento, existen diferentes mecanismos disponibles, en función del tipo de nanopartícula, el sistema de fabricación empleado y parámetros de fabricación aplicados. El crecimiento de las NPs se puede regir por cuatro procesos: adición de átomos, coagulación, coalescencia y agregación de NPs.

El proceso de crecimiento por adición de átomos se muestra en la figura 5. Una vez la nucleación es realizada (M_n), la sobresaturación restante puede contribuir al crecimiento de las NPs con la adición de átomos individuales.

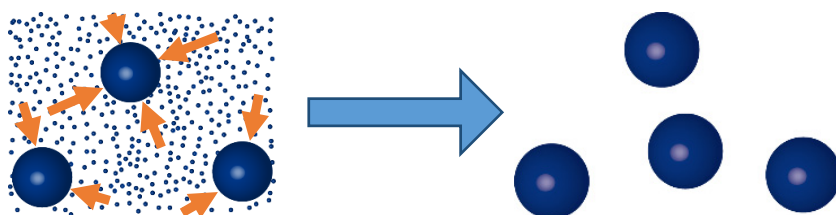


Figura 5. El crecimiento de las NPs es debido a la unión entre átomos en estado fase-vapor y su crecimiento.

Por tanto, para fabricar NPs pequeñas, se debe generar un alto grado de supersaturación, induciendo una alta densidad de nucleación, seguido de un enfriamiento rápido del sistema. En la mayoría de los casos, la formación de NPs pasa rápidamente (milisegundos a segundos), con un crecimiento continuo o casi-continuo. Esto contrasta con muchas síntesis coloidales de NPs, que son fabricadas en paquetes discretos en condiciones controladas con tiempo de procesos de horas o hasta días [23].

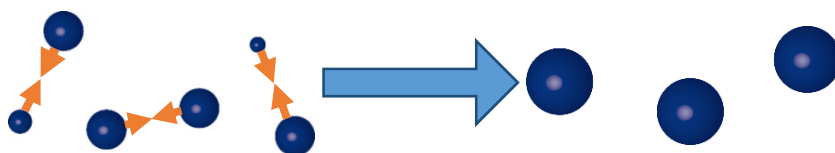
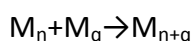


Figura 6. Crecimiento del clúster, debido a la coagulación de los clúster.

El segundo mecanismo de crecimiento es la coagulación representada en la figura 6. Cuando todos los átomos están unidos en forma de NPs, el crecimiento sólo puede ser el resultado de la unión o la coagulación de NPs individuales:



Este proceso de crecimiento de condensación de NPs puede producirse en sistemas que contienen pequeñas NPs. Los mecanismos de adición y coagulación, son los principales mecanismos de crecimiento de las NPs fabricadas con los sistemas ICS y MICS.

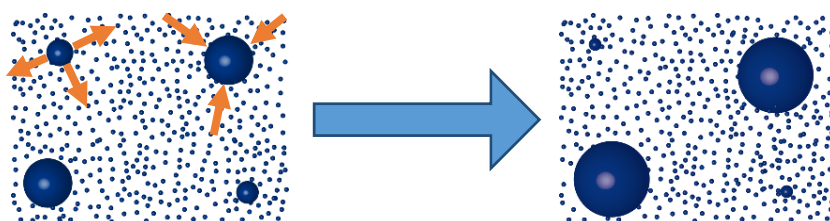


Figura 7. Coalescencia o maduración de Ostwald.

El tercer mecanismo de crecimiento de NPs es conocido como maduración de Ostwald o coalescencia. Es un crecimiento de grandes NPs mientras que las pequeñas son disipadas como se observa en la figura 7. Este mecanismo tiene lugar cuando los dos mecanismos anteriores de crecimiento están prohibidos o son muy débiles. Por ejemplo, cuando el proceso de coagulación está restringido debido a la repulsión de Coulomb de las NPs cargadas. El equilibrio entre NPs individuales y el gas de átomos depende de la competencia por los procesos de evaporación y unión de átomos libres en las NPs. Para pequeñas NPs domina el proceso de evaporación, mientras que la unión de átomos libres es más fuerte

para las NPs grandes, como resultado, las NPs pequeñas se evaporan y crecen grandes NPs.

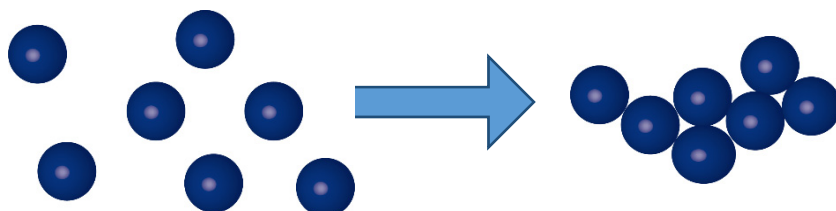


Figura 8. Mecanismo de crecimiento de clúster tipo agregación.

Por último, el mecanismo de agregación es un proceso en el que las NPs se unen debido a su contacto, como se muestra en la figura 8, conservando parte de su forma inicial. Este proceso puede dar como resultado el crecimiento de los agregados en forma de fractal o formación de NPs tipo Janus, que implica la transferencia de masa entre NPs en contacto para reducir la energía superficial total. Depende de factores como la temperatura y el tamaño de las NPs.

2.2.2 Multiple Ion Cluster Source (MICS)

Un parámetro importante que no puede ser controlado ni modificado con el sistema ICS, es el ajuste de la composición química de las NPs, a menos que el blanco del sistema de sputtering se sustituya para cada estequiometría deseada. La composición química viene dada por la composición inicial del blanco de sputtering. En el caso de blancos de aleaciones, la composición final de las NPs viene dada por los procesos de sputtering de los elementos que forman la aleación del blanco. Dado que el ICS es un sistema de vacío o UHV, la sustitución del blanco del sistema de sputtering solo puede ser realizada rompiendo el vacío, con la consecuente contaminación del aire, siendo necesario un horneado posterior del sistema. Con el fin de superar tal limitación, un nuevo tipo de fuente de gas de

agregación, basada en el sistema ICS, se ha desarrollado recientemente [33].

En este nuevo sistema llamado MICS (Multiple Ion Cluster Source), se ha reemplazado el único magnetrón de dos pulgadas de la ICS, por 3 magnetrones de una pulgada, que pueden ser cargados con diferentes blancos. En la figura 9 se muestran dos fotografías y el esquema de este sistema. Dado que cada magnetrón es operado de forma individual (cada magnetrón posee su entrada de gas de sputtering, conexión eléctrica, sistema de posicionamiento y tubos de refrigeración), es posible fabricar NPs a partir de un solo magnetrón, cumpliendo la misma función que una ICS estándar, como se muestra en la Figura 9(d). Lo que hace especial a este sistema, es utilizar dos o sus tres magnetrones al mismo tiempo. El control individual de la densidad de los iones extraídos de cada blanco de sputtering permite ajustar in-situ la composición química del gas de iones que se condensará y por tanto, la estequiometría de las NPs resultantes [34].

Otra característica importante en la MICS, son los sistemas de traslación que permiten un posicionamiento individual de cada magnetrón dentro de la zona de agregación. Esto permite la fabricación de NPs con estructura. El ubicar un magnetrón en la posición más lejos del orificio de salida de la zona de agregación, magnetrón azul en la figura 9(d2), favorece la nucleación del gas supersaturado procedente de este magnetrón. Los núcleos previamente formados, atraviesan un segundo gas supersaturado, generado por un magnetrón en la posición más cerca del orificio de salida (magnetrón amarillo). El paso de los núcleos del primer material por el segundo gas, da como resultado NPs con un núcleo y una corteza. Este tipo de NPs, son las denominadas nanopartículas “cebolla”, “núcleo@corteza” o “core@shell” en inglés.

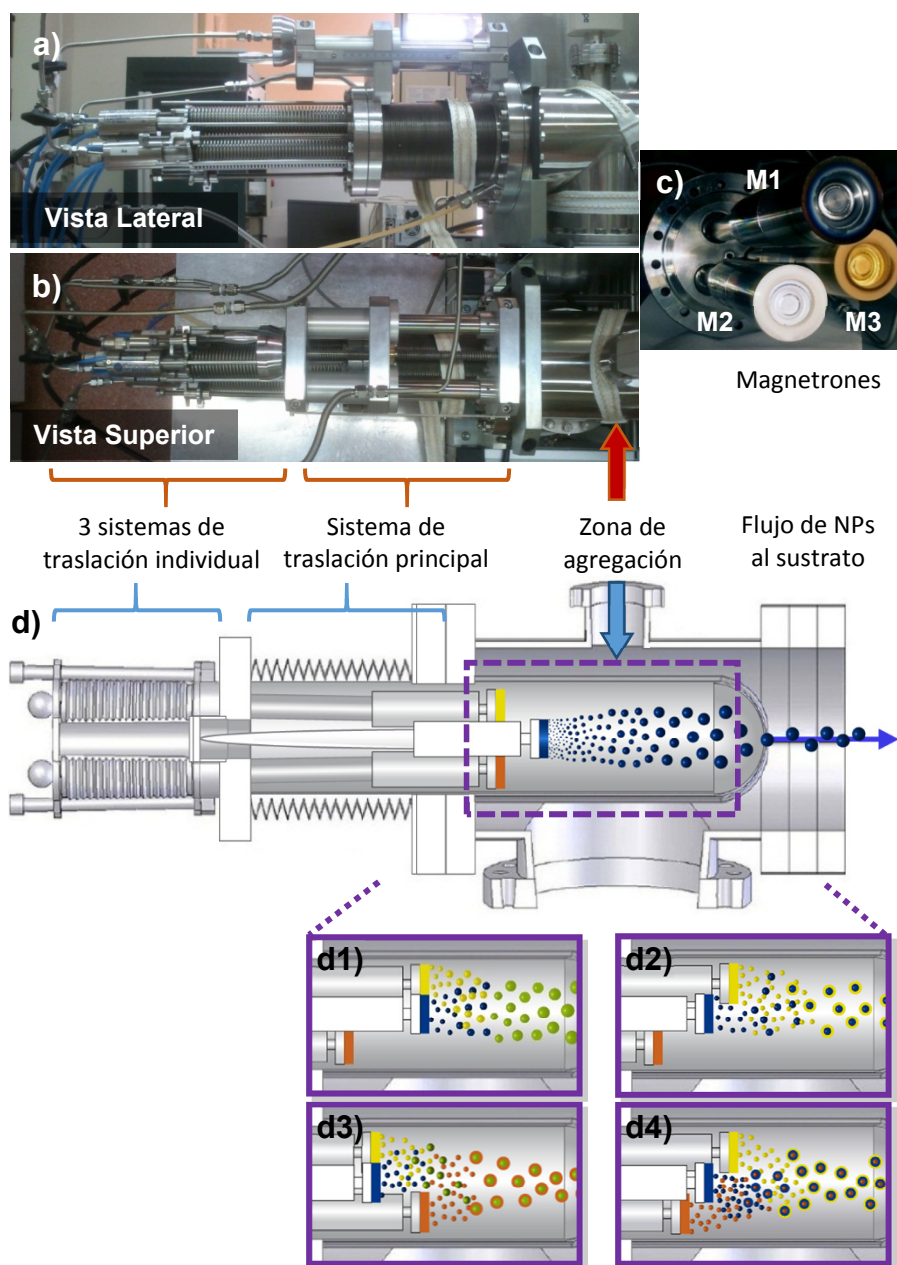


Figura 9. Fotos lateral (a) y superior de la MICS (b). Fotografía de los magnetrones que se ubican dentro de la zona de agregación (c). Representación esquemática del sistema MICS para el modo de fabricación de NPs de un solo elemento (d) Configuraciones posibles para fabricar NPs tipo aleación (d1), núcleo@corteza (d2) aleación@corteza (d3) y Multishell (d4).

También es posible la fabricación de núcleos de tipo aleación y recubrirlos con un tercer material, o viceversa, como se observa en la figura 9(d3). Siguiendo esta misma línea, al posicionar los magnetrones como se observa en la figura 9(d4), en las primeras etapas se formarían las NPs tipo núcleo@corteza como se explicó anteriormente, pero además sería posible recubrirlas con una tercera capa procedente del tercer magnetron más cercano a la salida de la zona de agregación, formando NPs del tipo multishell o multicorteza.

Además de poder fabricar NPs de diferente estructura y composición, es posible incluir otros gases de interés, tales como el oxígeno y/o nitrógeno, para favorecer la oxidación o nitruración de los materiales durante el proceso de fabricación de NPs.

Aunque el sistema de fabricación MICS ya se encuentra comercialmente disponible en Oxford Applied Research Ltd [27], el sistema utilizado en este trabajo es un prototipo localizado en el grupo Low dimensional Advanced Materials del ICMM. Recientemente hemos presentado estudios de la evolución del tamaño y la tasa de depósito de NPs en función de la potencia, flujos parciales de gas y posicionamiento de los magnetrones en la zona de agregación. Los resultados evidencian una fuerte influencia de estos parámetros en el tamaño medio de las NPs, la eficiencia en el proceso de fabricación y la tasa atómica de depósito [35,36].

2.2.3 Sistema LECBD (low energy cluster beam deposition)

El sistema de fabricación de NPs LECBD emplea una fuente de gas de agregación con evaporación láser. Brevemente se crea un plasma originado por el impacto de un rayo láser Nd:YAG (neodimio dopado con itrio-aluminio-granate, $\lambda = 532$ nm, duración del pulso de 8 ns, frecuencia 30 Hz), enfocado sobre un blanco en forma de varilla. El gas supersaturado, formado de la evaporación del blanco, se enfría por la inyección de un flujo continuo de He a baja presión, típicamente 30 mbar que induce el crecimiento de las NPs.

Posteriormente las NPs se estabilizan y enfrían en la expansión supersónica que tiene lugar en la boquilla de la salida de la fuente hacia una cámara de alto vacío (10^{-6} mbar). Se obtiene un haz de NPs de baja energía, en su mayoría neutros de diferentes tamaños, con composición química idéntica al blanco empleado. El sistema consta también de una célula de evaporación que se utiliza en co-depósito para producir películas de NPs embebidas en diferentes matrices [13]. La concentración de NPs en la película se ajusta a partir de la relación de depósito entre las NPs y el material de la matriz. Para realizar caracterizaciones “in situ”, el sistema está conectado a un espectroscopio de fotoelectrones de rayos X (XPS). El esquema del sistema LECBD del Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures (LPMCN) que se utilizó durante una estancia de 3 meses se muestra en la figura 10.

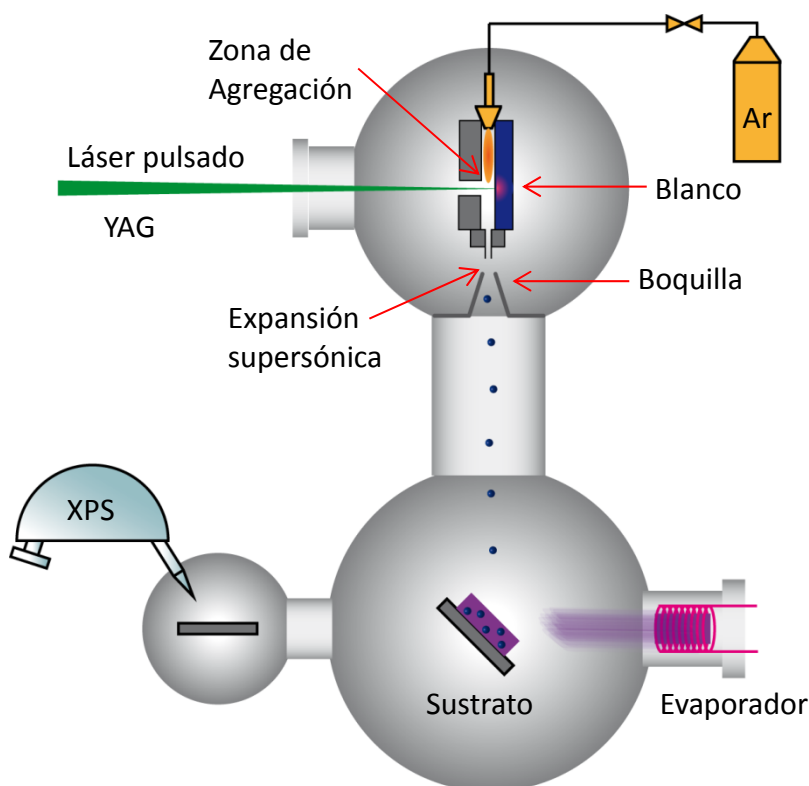


Figura 10. Esquema de la fuente de NPs LECBD y del sistema experimental.

2.3 Técnicas de caracterización

2.3.1 Microscopio De Fuerza Atómica (AFM)

La microscopia de fuerza atómica (AFM), fue descrita en 1986 como una nueva técnica para imagen de topografía de superficies con alta resolución. Es capaz de detectar cambios en la superficie de unos nanómetros: tiene una resolución de 0.1 nm en z y 1 nm en x, y. La técnica surgió como un desarrollo del microscopio de efecto túnel (STM). Sin embargo, mientras que STM sólo permite hacer imágenes de muestras conductoras o semiconductoras, el AFM permite también medidas de superficies aislantes y en medios líquidos. Desde entonces, el AFM ha tenido un papel cada vez más importante en el estudio de superficies. El AFM además de ser una técnica de formación de imágenes y caracterización de la superficie, se ha desarrollado como un medio de sondeo de las fuerzas de interacción entre superficies o moléculas de interés. Estos grandes potenciales indujeron un rápido desarrollo del AFM. A comienzos de 1990, ya se estaban comercializando fuera de los laboratorios especializados en física. Existen muchas variaciones de esta técnica dependiendo de las propiedades de la muestra y la información que se desea extraer de ella.

El AFM tiene 5 elementos fundamentales: la punta, el escáner, el detector fotodiodo, el sistema de control electrónico y el sistema de aislamiento de vibración. En la figura 11 se muestra la configuración básica de un AFM [37]. La punta se selecciona en función de la muestra a estudiar y la información que se desea obtener; puede ser de diferentes materiales, las más comunes son de nitruro de silicio o de silicio. El diseño del escáner tiene forma de tubo y es de un material cerámico piezo-eléctrico que cambia de dimensiones en respuesta a un voltaje aplicado. Estos escáneres se caracterizan por tener tres grados de libertad, expandiéndose en una dirección y contrayéndose en otra como resultado del voltaje aplicado a sus electrodos.

Los principios básicos de un AFM son los siguientes: una punta (frecuentemente con un radio menor de 10 nm) situada en el

extremo de una palanca flexible (cantiléver) recorre la superficie de una muestra mediante un mecanismo de retroalimentación que permite que los escáneres piezo-eléctricos mantengan la punta interactuando con la superficie a fuerza constante (de esta manera se obtiene información de alturas, topográfica), o a altura constante (para obtener información de fuerza). La fuerza entre la punta y la superficie de la muestra hace que el cantiléver se doble o flexione. La medida de esta interacción punta/muestra se realiza por medio de un haz de diodo láser focalizado en la parte trasera del cantiléver y el reflejo se recoge con un detector fotodiodo.

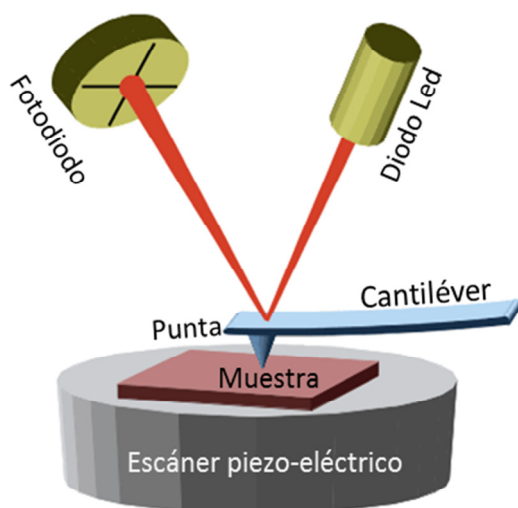


Figura 11. Esquema general de un Microscopio de Fuerza Atómica. El sistema utiliza un haz de láser para controlar la deflexión del cantiléver. Cuando el cantiléver se mueve hacia arriba y hacia abajo, el haz de luz se mueve a través de la superficie del fotodiodo.

El fotodiodo está dividido en 4 segmentos y las diferencias de voltaje entre los distintos segmentos (generalmente los 2 superiores respecto de los 2 inferiores), determinan con precisión los cambios en la inclinación o amplitud de oscilación de la punta. A medida que la punta barre la superficie de la muestra, moviéndose hacia arriba o hacia abajo según el contorno superficial, el haz láser se refleja con un determinado ángulo en función de la deflexión sufrida por el

cantiléver e incide en una posición concreta de un fotodiodo de dos o cuatro elementos. El fotodetector mide la diferencia en intensidad de luz entre los fotodetectores superiores y los inferiores, así como, entre los fotodetectores de la derecha y los de la izquierda, generando con ayuda de un ordenador el mapa de topografía de la superficie.

Varias fuerzas contribuyen a la deflexión de un cantiléver de AFM. La fuerza más comúnmente asociada con el AFM es la fuerza interatómica de Van Der Waals. El modo de medida del AFM, depende de las distancias entre la punta y la muestra, se puede trabajar en tres rangos de distancias: a) el rango de contacto, donde la punta se mantiene a menos de unos pocos Å de la superficie, la fuerza entre el cantiléver y la muestra es repulsiva, b) el rango de no contacto, donde la punta se mantiene en el orden de decenas a centenas de Å de la superficie, la fuerza interatómica entre el cantiléver y la muestra es atractiva y c) contacto intermitente o tapping, intermedio entre los dos anteriores.

En esta tesis se utilizó principalmente el modo de no contacto (modo dinámico).

Equipo y detalles experimentales

El AFM empleado en este trabajo ha sido un Standard Cervantes AFM Microscope de Nanotec adquirido parcialmente por el grupo Low dimensional Advanced Materials del ICMM. El equipo posee una cabeza de AFM por reflexión que está fija, un tubo piezo-eléctrico que se encarga del movimiento de la muestra, un amplificador síncrono con generador de frecuencias, un DSP (Digital System Processor), que hace de unidad de control y un ordenador dotado con el programa de adquisición y tratamiento de imágenes (WSxM) [9]. Además, el equipo posee un microscopio óptico con cámara CCD (Charge-Coupled Device), para localizar la punta sobre la muestra. Las puntas utilizadas para AFM fueron cantilévers rectangulares de SiN de la marca Nanosensors con puntas con radio menor a 7 nm y frecuencia de resonancia de 330 kHz.

Las distribuciones de alturas y tasas de depósito (NPs / $\mu\text{m}^2\text{s}$) de las NPs sobre los sustratos de Si se extrajeron del análisis de

imágenes de AFM con un barrio de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ en diferentes zonas aleatorias de la muestra, con una resolución de 512×512 píxeles. Para obtener el porcentaje de recubrimiento de cada depósito, se asumió que una monocapa (un recubrimiento del 100%) está formada por 11390 NPs de 10 nm de diámetro con un arreglo hcp dentro de un área de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$. El número de imágenes de AFM requerido para estimar la distribución y tasa de depósito depende del porcentaje de recubrimiento. Se emplearon de 4 a 10 imágenes de AFM, por cada muestra medida.

2.3.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión (TEM), es una de las técnicas más poderosas para estudiar la estructura de prácticamente cualquier material, con resolución atómica.

El TEM opera con los mismos principios básicos que los microscopios convencionales, con la diferencia de que utiliza un haz de electrones (longitud de onda $\lambda \approx 0.04 \text{ \AA}$), en lugar de fotones ($\lambda \approx 4000 \text{ \AA}$). Teniendo en cuenta el criterio de Rayleigh, la mínima separación angular entre dos objetos para que sean distinguibles, viene dada por $\delta \approx 1.22 \lambda/D$, donde D es la apertura de la lente objetivo, de modo que utilizando radiación de longitud de onda tan pequeña se puede alcanzar resolución atómica. Sin embargo, debido a la pequeña longitud de penetración de los electrones en la materia es necesario adelgazar las muestras hasta espesores en torno a 100 nm. Las imágenes en un TEM son obtenidas como consecuencia de la focalización de un haz de electrones sobre la muestra produciendo una versión agrandada de la misma sobre una pantalla fluorescente, una película fotográfica o una imagen digital. La óptica electrónica surgió en 1927, cuando Hans Busch mostró que la ecuación de las lentes elementales era aplicable a la formación de una imagen con electrones. El primer microscopio de transmisión práctico fue construido en 1938, utilizando los conceptos previos de sus inventores Max Knoll y Ernst Ruska (1932). En la figura 12 se muestra las diferentes respuestas que da un material al ser estimulado con

un haz de electrones. Estas interacciones originan algunas de las técnicas que se han utilizado para la caracterización de NPs.

En un TEM la muestra se irradia con un haz de electrones monocinético. Estos electrones se obtienen dentro del propio microscopio y son acelerados por medio de una diferencia de potencial. Los electrones penetran en la muestra, y una parte de ellos la atraviesan sin alteración de trayectoria ni energía (haz transmitido). Los electrones que sí interactúan con la muestra tienen a la salida una dirección distinta de la inicial. Los electrones del haz incidente que interactúan con los núcleos y con los electrones de la muestra son dispersados.

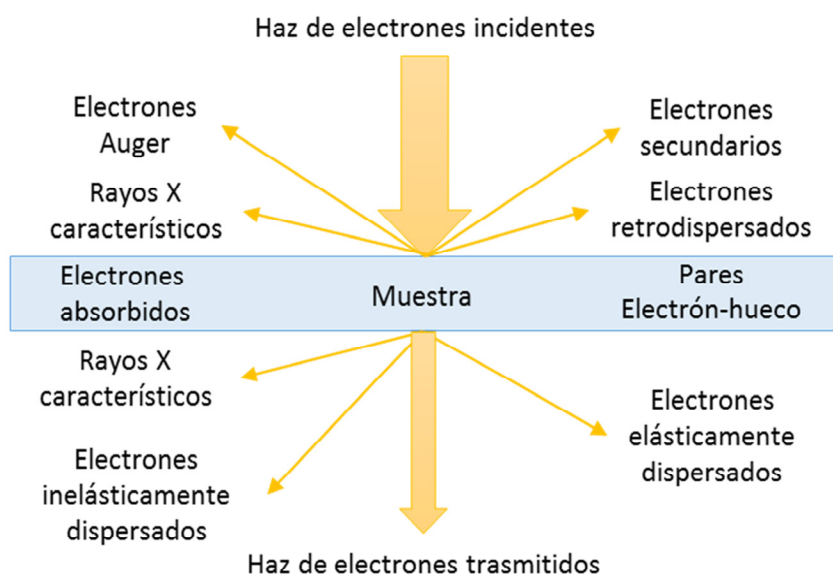


Figura 12. Señales generadas cuando un haz de alta energía de electrones interactúa con una muestra delgada. La mayoría de estas señales se pueden detectar en diferentes tipos de TEM. Las direcciones que se muestran para cada señal no siempre representan la dirección física de la señal, pero indican, en una manera relativa, donde se detecta la señal.

La dispersión elástica es la interacción más intensa debido a la interacción Coulombiana con los núcleos. Las inhomogeneidades presentes en la muestra hacen que la dispersión elástica no sea igual

de intensa en todas las zonas de la misma. Así, la distribución de electrones a la salida de la muestra, no es uniforme, lo que se traduce en cambios de intensidad o contraste en la imagen final. Este contraste recibe el nombre de contraste de amplitud. En la práctica, para observar este contraste es necesario introducir una apertura o diafragma que seleccione o bien el haz transmitido (imagen en campo claro), o bien uno o varios haces dispersados (imagen en campo oscuro). Los electrones que son dispersados inelásticamente por los electrones del material pierden parte de su energía, y son desviados con ángulos más pequeños que aquellos dispersados elásticamente. Dichos electrones ya no están en fase respecto a los no dispersados, y su interferencia con ellos da lugar al denominado contraste de fase. Los dos tipos de contraste mencionados aparecen en cualquier tipo de muestra, pero si ésta es cristalina aparece además un nuevo contraste llamado contraste de difracción. Una de las grandes ventajas del microscopio electrónico de transmisión es que además de una imagen aumentada de la muestra, nos permite ver también el patrón de difracción de la misma.

Funcionamiento de un TEM

En la figura 13 se muestra el esquema general del funcionamiento de un TEM. Un filamento emisor genera un haz de electrones que es acelerado por un alto voltaje. Los electrones se propagan a lo largo de la columna del microscopio que es mantenida en vacío ($10^{-5} - 10^{-7}$ mbar), para evitar la absorción de los mismos por las moléculas de gas. Mediante un conjunto de lentes magnéticas condensadoras el haz de electrones es focalizado y atraviesa una capa muy delgada, previamente preparada del material a analizar. Tras atravesar la muestra, una parte de los electrones es transmitida y otra parte, si se trata de una muestra cristalina, es difractada por los planos atómicos. Todos los haces son recogidos y focalizados mediante la lente objetivo. En la última parte, se proyecta el haz de electrones sobre una pantalla fluorescente, una película fotográfica o una cámara CCD. Dependiendo de la configuración de las lentes intermedias y

proyectoras, se puede obtener una imagen directamente de la película, o su patrón de difracción [38].

La calidad de la lente objetivo y la corrección de sus aberraciones son fundamentales en la resolución final de la imagen. Variando la corriente en las bobinas de las lentes se varía la longitud focal y con ello la magnificación. En su viaje desde el filamento a la pantalla fluorescente, el haz de electrones pasa a través de una serie de aperturas. Estas aperturas limitan el paso de aquellos electrones que no son requeridos para formar la imagen (por ejemplo, electrones dispersados), utilizando un receptáculo especial; el diámetro de las aperturas en las lentes condensadoras, objetivo y de difracción pueden ser seleccionados desde el exterior de la columna según los requerimientos de cada caso.

TEM de alta resolución (HR-TEM)

Para obtener imágenes de la estructura cristalina y alcanzar una resolución más alta se utiliza TEM de alta resolución con contraste de fase ("High Resolution" TEM, HRTEM). En comparación con la microscopía convencional, en HRTEM no se utilizan las amplitudes, es decir la absorción por la muestra, para la formación de la imagen. En esta técnica se recombinan los haces difractados y no difractados del haz electrónico incidente, de manera que se produce la interferencia de los mismos, debido a las diferencias de fase que han adquirido al pasar a través de los campos eléctricos generados por los átomos de la muestra. De esta manera se forman las imágenes de alta resolución, donde los máximos y mínimos de intensidad observados se relacionan con las posiciones atómicas del cristal. Para trabajar en este modo es necesario tener muy bien orientada la película cristalina, con el haz de electrones paralelo a una cierta dirección de simetría del cristal. Mediante esta técnica se ha llegado a obtener una resolución de hasta 0.8 Å. Aplicado a sistemas de NPs, permite obtener información sobre el tamaño, distribución y composición cristalina de las mismas.

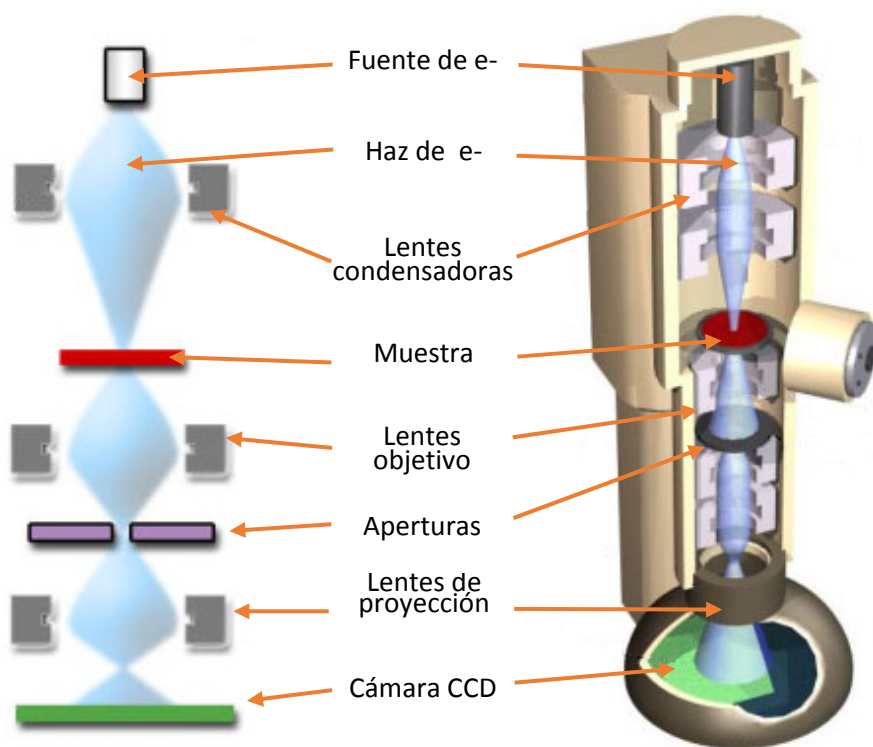


Figura 13. Esquema de columna óptica electrónica en un TEM convencional, operado en el modo TEM.

Microscopía electrónica de transmisión con barrido (STEM) y Contraste-Z

El microscopio electrónico de transmisión de barrido (STEM), combina las potencialidades de las microscopías TEM y SEM, a fin de obtener imágenes de transmisión con una sonda de barrido. Un STEM se construye partiendo de un microscopio de transmisión al que se acopla un sistema de bobinas deflectoras, que permiten barrer el haz sobre la superficie de la muestra. Así se obtiene una sonda de electrones muy focalizada que atraviesa la muestra, generando distintas señales que se pueden detectar y monitorizar en función de la posición del haz. El STEM, es un aparato muy versátil que combina la alta resolución de un microscopio convencional con las posibilidades, tanto de formación de imagen como de análisis (microanálisis, espectroscopía, etc.) de un microscopio de barrido.

La configuración del STEM le da una versatilidad enorme, debido a los diferentes tipos de señales transmitidos que se pueden generar cuando el haz incidente atraviesa la muestra, detectables bajo ciertas geometrías convenientes. Como por ejemplo la técnica de Contraste-Z, mediante un detector de campo oscuro anular de alto ángulo (high-angle-anular-dark-field -HAADF) que detecta la señal de los electrones dispersados a grandes ángulos. Estos electrones en su mayoría han sido dispersados elásticamente por los núcleos atómicos (Scattering Rutherford), por lo que llevan información sobre el número atómico Z del átomo que los dispersó. Con esta señal en un STEM, se puede formar una imagen directa de la distribución atómica, en que los átomos pesados aparecerán brillantes, mientras que los ligeros aparecerán más oscuros, ya que el contraste es proporcional a Z^2 [39,40]. Estas imágenes proporcionan un contraste directo de la distribución atómica en la red cristalina con una resolución del tamaño del haz, esto es del orden de 1.6 – 2.2 Å y no precisan de una interpretación posterior.

Equipo y detalles experimentales

Se utilizaron cinco microscopios para las medidas de TEM. Para las muestras fabricadas en la ICS y MICS se emplearon los microscopios Philips Tecnai 20F FEG y FEI-TITAN X-FEG, en cambio las muestras fabricadas en la fuente LECBD se utilizaron los microscopios TOPCON 002B, JEOL 2010 y FEI TITAN 80-300. El primer microscopio es un Philips Tecnai 20F FEG, operado a 200 keV y equipado con un sistema de análisis de energía dispersiva de rayos X (EDX) y un módulo de STEM con un detector HAADF para imágenes de contraste Z. Los análisis de estructura cristalina se llevaron a cabo por difracción de electrones y simulación del patrón de difracción de electrones, usando transformada rápida de Fourier (FFT) de las imágenes HRTEM. Las medidas con este microscopio se han realizado en el Centro de Microscopía Electrónica de la Universidad Carlos III con la Profesora Carmen Ballesteros. El segundo microscopio es un TEM FEI-TITAN X-FEG, en modo STEM y operado a 300 keV en el Instituto de Nanociencia de Aragón (INA) de la Universidad de Zaragoza. Las muestras fueron medidas en colaboración con el Dr. Álvaro Mayoral con una fuente de emisión de

electrones de 80 a 300 kV, con una resolución de 0.8 Å de resolución en el modo TEM y 1.4 Å resolución STEM. En el modo STEM se utiliza un detector HAADF para la formación de imágenes en contraste Z. Además, está equipado con un monocromador de energía, Gatan Tridiem 866 ERS, y un corrector de aberración esférica (CEOS) de la sonda de electrones para realizar mapas y espectros EELS. También se encuentra equipado con un detector EDX (EDAX) para el análisis químico y una cámara Gatan CCD de gran ángulo (2Kx2K) para la grabación de imágenes. El análisis de las imágenes de TEM se realizó con el software TIA (TEM Imaging and Analysis) y el software DigitalMicrograph de Gatan, Inc. Para estas medidas en TEM, las NPs fueron depositadas sobre una rejilla de TEM recubierta de carbono. El tercer microscopio es un Topcon 002B operado a 120 kV para obtener imágenes TEM convencionales (BF-TEM). El cuarto microscopio es un JEOL 2010F operado a 200 keV equipado con la pieza polar con una resolución de 0.19 nm (HRTEM). Las medidas con estos microscopios se han realizado en el Laboratorio de Física de la Materia Condensada y Nanoestructuras de la Universidad Claude Bernard Lyon 1 con el Dr. Florent Tournus. El quinto microscopio es el FEI Titan 80-300 operado a 300 kV, equipado con un corrector de aberración esférica para lente objetivo (corrector Cs de imagen) y un detector de STEM de tipo HAADF. Las medidas con este microscopio se realizaron en el Instituto para investigación de materiales de la Universidad de Tohoku en colaboración con el Dr. Florent Tournus.

2.3.3 Espectroscopía de dispersión de energía de rayos-X (EDX)

Esta es una técnica asociada al TEM ya que, al igual que la formación de imágenes y la difracción de electrones, se basa en la interacción del material con electrones incidentes de alta energía. Dos de las principales aplicaciones de un STEM son: el microanálisis de alta resolución espacial y las imágenes de rayos X con una resolución espacial de alrededor de 1 nm. Los rayos X son muy

importantes, ya que permiten obtener y cuantificar la composición química de las muestras.

Para la producción de rayos X característicos, un haz de electrones con alta energía debe incidir sobre la muestra de manera inelástica con los electrones de la capa más interna causando su eyección (figura 14), lo que produce una ionización de los átomos irradiados por el haz. Cuando esto sucede, se produce una transición electrónica, en la que electrones de las capas más externas ocupan el hueco, con la consecuente emisión de rayos X, de luz visible o de electrones Auger. Esta radiación de rayos X es característica de la diferencia de energía de las dos capas de electrones involucradas de cada elemento, siendo de esta forma posible realizar análisis cualitativos y cuantitativos de las muestras. El análisis mediante EDX, produce un espectro en el cual se presentan las cuentas de rayos X (intensidad) en función de la energía de los rayos X.

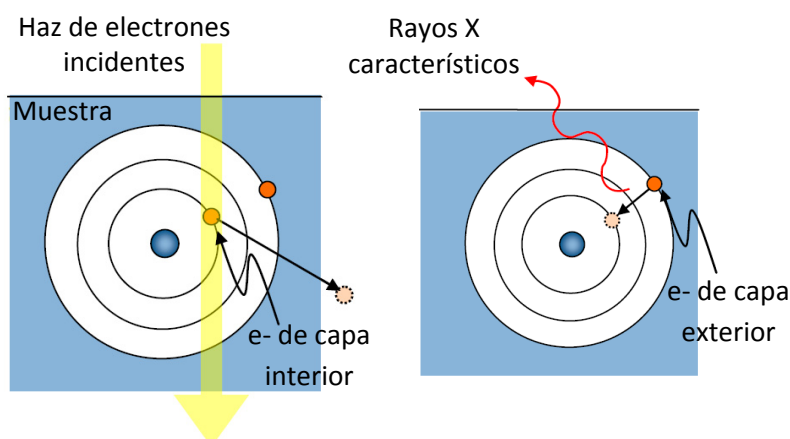


Figura 14. Diagrama esquemático de obtención de rayos X.

El microanalizador de rayos X puede ser operado en el modo sonda o en el modo barrido. En el modo sonda, el espectro de rayos X de un volumen comparativamente pequeño de la muestra, puede ser analizado cualitativamente para todos los elementos presentes detectables. En el modo barrido el detector se configura para una línea espectral de rayos X o una energía correspondiente a un determinado elemento y el haz de electrones barre en el área

deseada del espécimen. Se obtiene entonces un mapa de la distribución del elemento seleccionado en la muestra.

El límite de detección para todos los elementos analizados desde una región de 100 - 200 nm de diámetro, está entre 10^{-14} y 10^{-19} g. La baja producción de rayos X para elementos de bajos Z hace que sean difíciles de detectar y cuantificar. El análisis químico de las NPs individuales es posible debido a la alta resolución espacial del sistema.

2.3.4 Espectroscopía de pérdida de energía de electrones (EELS)

La espectroscopía de pérdida de energía de electrones es una técnica analítica muy poderosa que ha ganado popularidad en los últimos años. Con ésta técnica se puede obtener información sobre la estructura, enlaces, propiedades ópticas y en general, las propiedades electrónicas de los materiales. EELS es el análisis de la variación de energía en electrones inicialmente monoenergéticos tras su interacción inelástica con una muestra. Los electrones incidentes ceden una energía, que es característica de la diferencia de energías entre los niveles atómicos de la muestra. Para un período de tiempo definido (tiempo de adquisición) los electrones que salen de la muestra son focalizados en un espectrómetro de alta resolución. El espectrómetro filtra los electrones en función de su energía cinética, cuenta y produce un espectro de pérdidas de energía de electrones. Al final de este proceso se determina la intensidad dispersada en función de la cantidad de pérdida de energía cinética del electrón incidente. Dicha distribución, contiene información correspondiente a pérdidas discretas de energía de estos electrones, reflejados debido a la excitación de estados vibracionales y plasmones. El análisis de un espectro de EELS, provee información de la composición y estado químico de los compuestos en la superficie de la muestra [41].

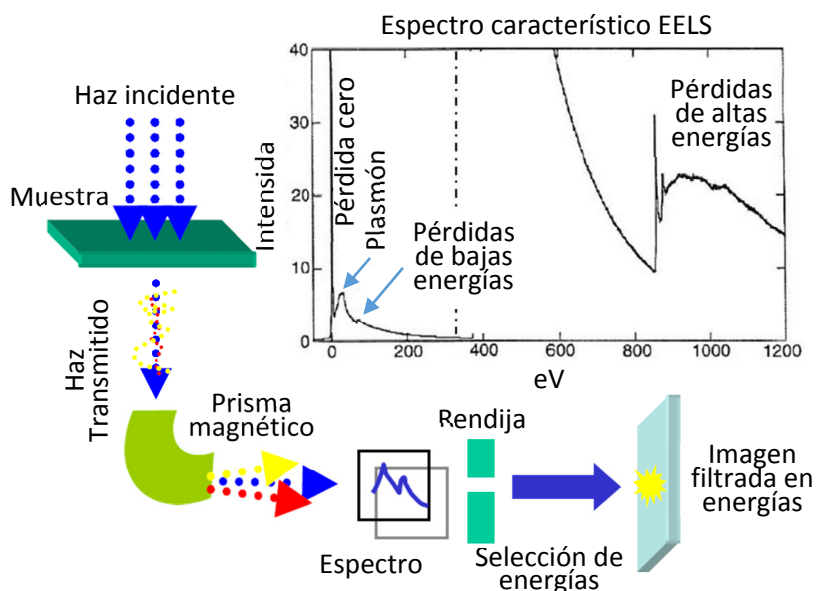


Figura 15: Esquema de funcionamiento del espectrómetro de pérdida de energía de electrones (EELS), y del filtro de energías para la obtención de imágenes filtradas. Espectro característico EELS.

Un espectro EELS consiste en un fondo monótonamente decreciente sobre el cual están superpuestos varios picos, cada uno característico de un proceso de dispersión inelástica particular (figura 15). Para las medidas de EELS realizadas en este trabajo de tesis, se realizaron medidas en región de alta pérdida (> 100 eV). En esta región los electrones incidentes transfieren suficiente energía a los electrones que se encuentran en las capas K, L, M, etc. para envíos a estados desocupados en la banda de conducción, encima del nivel de Fermi. La energía mínima requerida por los electrones atómicos para ser promovidos, genera una señal en el espectro de pérdida de energía conocida como borde de ionización. Este borde de ionización depende obviamente del elemento y es sensible, además, al entorno en el cual se encuentra el átomo, es decir, los bordes de ionización de un elemento particular varían dependiendo del compuesto del que forma parte, permitiendo usar la posición de los bordes para identificar la composición de la muestra. De esta manera el EELS, es complementario a la espectrometría de rayos X, ya que da información similar, siendo mucho más eficiente para

elementos ligeros. Además, la medida de la intensidad relativa de cada borde en un compuesto, proporciona información sobre la fracción del elemento presente, permitiendo así llevar a cabo un análisis elemental cuantitativo.

El borde de ionización es sensible al estado químico, por ejemplo, el borde L del Cu metálico y del CuO, están desplazados el uno respecto al otro (corrimiento químico). Una gran cantidad de información está presente en un espectro de pérdida de energía del electrón. La resolución en energía (menor que 1 eV) es mucho mayor que en espectroscopia de rayos X, y como resultado de ello, se puede obtener más información estructural de la estructura fina de EELS.

Para obtener un mapa de la distribución de elementos de un área o línea, para este trabajo de tesis, se empleó el método de STEM con EELS. En el modo STEM, se selecciona una región de la muestra y se mide un espectro EELS en cada punto de un área definida (medida en serie).

2.3.5 Espectrometría de fotoelectrones de rayos X (XPS)

La espectroscopia de fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS), es una técnica de superficie semicuantitativa altamente sensible y de baja resolución espacial. Esta técnica puede proporcionar información sobre algunas de las propiedades físicas, químicas y electrónicas de la superficie bajo estudio. El interés técnico de esta información es enorme en campos como la catálisis, corrosión, tratamientos de superficies, etc. La técnica da información de composición y estequiometría de todos los elementos que están presentes en un material, en concentraciones mayores al 0.1% atómico (a excepción de H y He), con un error aproximado del 10%. Quizás la característica más importante de la técnica XPS, es que permite diferenciar distintos estados de oxidación y/o situaciones del entorno (coordinación) de los átomos en las muestras sólidas analizadas, así como el estudio de perfiles de composición,

combinando la técnica con el decapado iónico en el cual se emplean iones de argón Ar^+ acelerados. El área que puede analizarse mediante XPS varía entre 50 nm y 900 μm de diámetro con una profundidad de hasta 5 nm (4 - 20 capas atómicas).

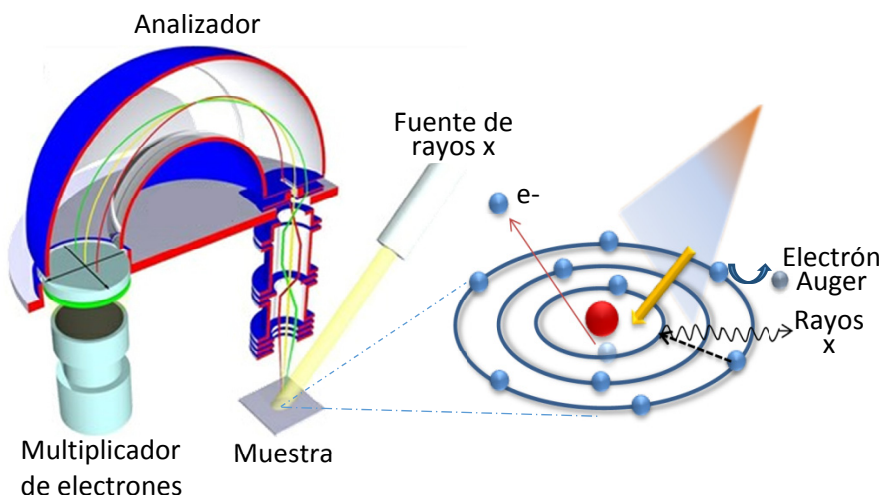


Figura 16. Esquema del principio de funcionamiento XPS y su instrumentación.

La técnica de XPS tiene su fundamento físico en el efecto fotoeléctrico, el cual fue descubierto por Hertz (1887) y explicado teóricamente por Einstein en 1905. La interacción de fotones de rayos X con los átomos de una superficie, produce la emisión de electrones, llamados fotoelectrones, que provienen de las capas internas de los átomos. Las vacantes creadas en estas capas se llenan con electrones de niveles energéticos más altos, dando lugar a un exceso de energía. Este exceso de energía es liberado por la emisión de un fotón (fluorescencia de rayos X), aunque también puede ser transferida a otro electrón, el cual es emitido del átomo (emisión Auger). Un esquema del fundamento de la técnica y del sistema experimental se presenta en la figura 16.

La energía cinética (E_K) del fotoelectrón emitido desde un nivel interno está relacionada con la energía de ligadura (E_B),

correspondiente al nivel atómico desde el cual fue emitido, y con la energía del fotón incidente ($h\nu$), mediante la siguiente ecuación:

$$E_K = h\nu - E_B - \phi$$

Donde ϕ es la función de trabajo del material, h es la constante de Planck, ν es la frecuencia del fotón. El origen de las energías de enlace está relacionado con el nivel de Fermi E_f , mientras que las energías cinéticas tienen como referencia el nivel de vacío. La diferencia entre ambos niveles se corresponde con la función de trabajo, ϕ [42].

La medida de la energía cinética del fotoelectrón permite determinar su energía de ligadura, E_B , la cual es característica de cada elemento. Además el número de electrones colectados es proporcional a la concentración de los elementos en la muestra. Por ello el análisis de un espectro de XPS permite determinar la naturaleza de los elementos presentes y su concentración. Como el camino libre medio de los electrones en los sólidos es muy pequeño, los electrones detectados provienen principalmente de las últimas capas atómicas de la superficie (una profundidad del orden de decenas de Ångström). Esto implica que el XPS es una técnica sensible para el análisis químico de superficie aunque puede ser extendida a espesores más importantes con el uso de fotones de más energía (en sincrotrón por ejemplo).

Instrumentación en un XPS

Los componentes primarios de un instrumento XPS, son el sistema de vacío, la fuente de rayos X, un analizador de electrones y un sistema de adquisición de datos (figura 16). En un típico experimento de XPS se irradia la muestra con rayos-x monocromáticos y se analiza la energía y número de electrones emitidos. En general se utilizan ánodos de Mg o Al, empleando las líneas de rayos-X Mg-K α ($h\nu = 1253.6$ eV) o Al-K α ($h\nu = 1486.6$ eV). La energía del fotón debe ser lo suficientemente alta como para fotoemitir electrones no sólo de la banda de valencia sino también de los niveles profundos. Para recolectar los fotoelectrones, contarlos y determinar su energía cinética, se emplea un sistema de análisis constituido por tres componentes: un conjunto de lentes

colectoras, el analizador de energía y un detector. Existen varios tipos de analizadores, el analizador hemisférico concéntrico (CHA) es el más usado, también es conocido como analizador esférico deflector, debido a la acción de un campo electrostático deflector que dispersa parte de los electrones y sólo deja pasar los electrones que se encuentran en un rango estrecho de energía. Una vez que los electrones han pasado a través del analizador de energía, son contados por un multiplicador de electrones en la salida del analizador. Por último se adquieren y registran los datos.

Equipo XPS utilizado

Las medidas de XPS se han realizado en una cámara de UHV con una presión base de $2 \cdot 10^{-10}$ mbar, utilizando un analizador Phoibos 100 ESCA/Espectrómetro Auger en el grupo Low dimensional Advanced Materials del ICM. Se ha realizado un sputtering con Ar^+ sobre las muestras para eliminar parcialmente la contaminación atmosférica resultante de la transferencia de la muestra desde su fabricación al equipo XPS. Espectros XPS se han registrado antes y después del sputtering para revisar posibles efectos adversos inducidos por el sputtering, como el sputtering preferencial. La ausencia de dicho artefacto se ha revisado cuidadosamente. Las regiones de los niveles internos se registraron con un paso de energía de 50 meV. Para el análisis de los datos, las contribuciones de las líneas de satélite del Mg K α y Al K α se han sustraído y los espectros fueron sujetos al formalismo Shirley para la sustracción del fondo. La escala de las energías de enlace se calibró con respecto al pico del nivel interno Au 4f $_{7/2}$ a 84 eV.

2.3.6 Técnica de caracterización magnética: SQUID

Los magnetómetros de tipo SQUID son los dispositivos de medida de campo magnético más sensibles que existen, siendo capaces de detectar campos de hasta 10^{-14} Teslas. Los SQUIDs, dispositivos superconductores de interferencia cuántica, acrónimo

inglés para Superconducting Quantum Interference Devices, fueron inventados en 1962, cuando se desarrolló la unión Josephson. Hay dos tipos de SQUID: DC y RF (o AC). Los SQUIDs RF solo tienen una unión Josephson, mientras que los SQUIDs DC tienen dos o más. Esto los hace más difíciles y caros de producir.

El elemento sensor que constituye el magnetómetro, es un anillo superconductor cerrado mediante una unión Josephson (figura 17). Al aplicar un campo magnético externo a un anillo conductor, por encima de la temperatura crítica T_c , el campo magnético penetrará en el interior. Si ahora se enfría el sistema por debajo de T_c , el material comenzará a generar corrientes de inducción superconductoras en su superficie (Pares de Cooper) para expulsar el campo en su interior. Estas corrientes, debido a que la resistencia es nula, persistirán indefinidamente aun cuando el campo externo se retire. Así, en el interior del anillo quedarán “atrapadas” algunas líneas de campo, es decir, habrá un cierto flujo magnético. La característica fundamental de este flujo es que está cuantizado en unidades de flujo magnético llamadas fluxones.

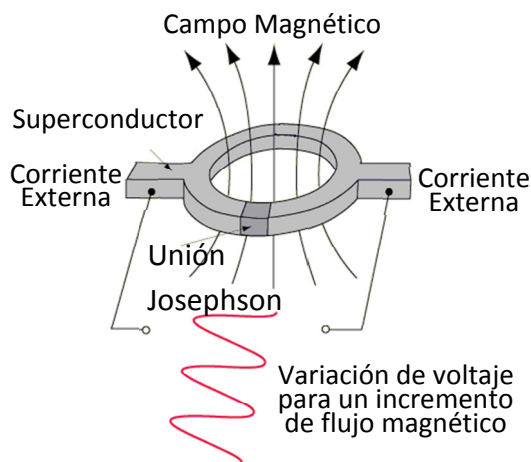


Figura 17. Sensor del magnetómetro SQUID compuesto por un anillo superconductor y una unión Josephson

Una unión Josephson es cualquier material resistivo colocado entre dos superconductores, lo suficientemente delgado (menor de

10^{-5} cm) como para permitir el flujo túnel de la corriente superconductora entre ambos materiales, manteniendo así el estado superconductor. La unión Josephson, aunque no destruye el estado superconductor, reduce el valor de la corriente crítica del material superconductor. Así, un anillo superconductor con una o varias uniones Josephson, tiene una corriente crítica más pequeña (corriente crítica Josephson i_0), que un anillo superconductor completo.

A pesar de que la espira superconductora está interrumpida por una parte aislante, la espira al completo se comporta como una espira superconductora. En esta situación, al aplicar un campo magnético se inducen corrientes superconductoras en la superficie de la espira que son capaces de anular totalmente el flujo del campo a través de ella. Sin embargo, la presencia de la unión débil restringe en gran medida la supercorriente (la corriente límite Josephson i_0 es muy pequeña: típicamente del orden de $10 \mu\text{A}$), de manera que cuando la intensidad en la unión es superior a i_0 se produce también el paso por efecto túnel de electrones normales (además del paso por efecto túnel de pares de Cooper). En esta nueva situación (espira no completamente superconductora) la supercorriente no puede anular totalmente el flujo magnético, que logra penetrar en la espira, induciendo oscilaciones de corriente. La detección de esta corriente permite usar el SQUID como un magnetómetro. Si se aplica una corriente externa al anillo superconductor, se podrá medir el voltaje en la espira. Las oscilaciones en el voltaje de la espira permiten determinar de manera directa el número de unidades de fluxones, en el cual ha variado el campo magnético externo. La detección de los cambios del flujo magnético se puede utilizar para medir cualquier propiedad física relacionada con el flujo (campo magnético, corriente, voltaje, susceptibilidad magnética, etc.).

Equipo Squid utilizado

El estudio de las propiedades magnéticas de las muestras se realizó en un magnetómetro tipo SQUID (Superconducting Quantum Interference Device), Quantum Design MPMS (Magnetic Property Measurement System) Modelo 5S. Este equipo pertenece al Grupo de Materiales Electrónicos y Magnéticos y Heteroestructuras y las

medidas fueron realizados en colaboración con la Profesora Mar García Hernández y la Dra. Ana Espinosa. El magnetómetro posee una bobina superconductora tipo RF, que permite aplicar un campo máximo de 5.5 T y opera en el rango de temperaturas comprendidas entre 1.8 y 400 K. La muestra dentro de una pajita de plástico se mueve hacia arriba y abajo a través de cuatro espiras gracias a un mecanismo transportador. La amplitud de movimiento de la muestra es de 5 cm. Mientras el portamuestras se desplaza por las bobinas, se mide la respuesta del SQUID. La resolución del equipo es de 10^{-6} emu. En las medidas realizadas, la señal magnética medida ha sido del orden de 10^{-4} emu, y la incertidumbre estadística en la medida en el orden de 10^{-7} emu.

Precauciones en la medición de la magnetización de muestras.

El dispositivo SQUID es un sistema muy sensible a la respuesta magnética de los materiales a estudiar. Las muestras que poseen una magnetización muy débil deben ser cuidadosamente analizadas y manipuladas. Las muestras objeto de estudio en este trabajo, son NPs con propiedades magnéticas, por lo que se debe evitar la influencia de cualquier fuente que pueda falsear la medida. Entre las posibles fuentes que pueden afectar a las medidas de magnetización está la utilización de piezas metálicas, cuchillas, etc. El manejo de las muestras con estos instrumentos puede introducir impurezas de hierro o Ni en las mismas [43]. Por tanto, durante el crecimiento y manipulación de las muestras, siempre se han realizado con guantes completamente nuevos, sobre superficies limpias y con utensilios de plástico. Las muestras suelen tener unas dimensiones de aproximadamente 5 mm × 5 mm y son insertadas en una pajita de plástico que sirve como soporte de las muestras.

Las medidas se realizaron siguiendo el siguiente protocolo de medida:

- 1) La muestra se enfría hasta la temperatura $T_{min} = 1.8$ K en ausencia de campo magnético externo.
- 2) Se aplica un campo $H = 5$ T y se centra la muestra en ese campo. Se desimana la muestra.
- 3) Se mide la imanación mientras se aumenta la temperatura a 300 K aplicando un campo de 1500 Oe, se toman las medidas cada 0.5 K

desde 1.8 K hasta 70 K y cada 2.5 K entre 70 K y 300 K (la curva así obtenida se denomina curva o rama ZFC). 4) se enfría en FC ($H_{FC} = H$ medida), y se mide la imanación calentando hasta 300 K aplicando un campo de 1500 Oe. Las medidas se toman en las mismas condiciones de las tomadas para M_{ZFC} (la curva así obtenida se denomina curva o rama FC). 5) se desimanta la muestra aplicando campos externos ($H+$ y $H-$) decrecientes, 6) se miden ciclos de histéresis (M vs. H) a 5 T, 7) se enfría en ZFC se mide ciclo de histéresis (M vs. H) a 10 K (rama ZFC), segundo, se enfría hasta 10 K en FC con un $H_{FC} = 5$ T y se mide un ciclo de histéresis (M vs. H) FC a 10 K (rama FC).

Tratamiento de datos

Para conocer las características magnéticas de las muestras fabricadas, se sustrae la señal diamagnética propia del sustrato, en este caso Si dopado con Boro. El siguiente paso es normalizar a la unidad, para poder comparar la respuesta de las variables magnéticas (campo coercitivo H_c , imanación de saturación M_s , imanación de remanencia M_r).

2.4 Conclusiones

En este capítulo se presentó una breve descripción de cada una de las técnicas empleadas para la fabricación y caracterización de los distintos sistemas investigados en esta tesis. La fabricación de NPs se realizó con sistemas distintos: ICS, MICS y LECBD. Estos sistemas de fabricación emplean fuentes de gas de agregación en alto vacío. Las técnicas de caracterización empleadas pueden dividirse en tres grupos: Las técnicas de caracterización morfológica y estructural: AFM y TEM permitieron identificar la forma, el tamaño, estructura cristalina y la densidad de las nanopartículas. Las técnicas de caracterización química: STEM, DRX, EELS y XPS permitieron la identificación de los elementos y su estado de oxidación. Finalmente el estudio de las propiedades magnéticas se realizó por SQUID.

Bibliografía

- [1] M. C. Roco, "International Perspective on Government Nanotechnology Funding in 2005", *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 7, no. 6, pp. 707–712, 2005.
- [2] C. Binns, "Nanoclusters deposited on surfaces", *Surface Science Reports*, vol. 44, no. 1-2, pp. 1–49, 2001.
- [3] R. Ferrando, J. Jellinek, R. L. Johnston, "Nanoalloys: From Theory to Applications of Alloy Clusters and Nanoparticles", *Chemical Reviews*, vol. 108, no. 3, pp. 845–910, 2008.
- [4] R. Ghosh Chaudhuri, S. Paria, "Core/shell nanoparticles: classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications", *Chemical Reviews*, vol. 112, no. 4, pp. 2373–433, 2012.
- [5] V. N. Popok, I. Barke, E. Campbell, K. Meiwes-Broer, "Cluster–surface interaction: From soft landing to implantation", *Surface Science Reports*, vol. 66, no. 10, pp. 347–377, 2011.
- [6] S. P. Gubin, Y. Koksharov, G. B. Khomutov, G. Y. Yurkov, "Magnetic nanoparticles: preparation, structure and properties", *Russian Chemical Reviews*, vol. 74, no. 6, pp. 489–520, 2005.
- [7] L. L. Lazarus, C. T. Riche, N. Malmstadt, R. L. Brutchey, "Effect of ionic liquid impurities on the synthesis of silver nanoparticles", *Langmuir: The ACS Journal of Surfaces and Colloids*, vol. 28, no. 45, pp. 15987–93, 2012.
- [8] F. E. Kruis, H. Fissan, A. Peled, "Synthesis of nanoparticles in the gas phase for electronic, optical and magnetic applications—a review", *Journal of Aerosol Science*, vol. 29, no. 5-6, pp. 511–535, 1998.
- [9] R. C. Flagan, M. M. Lunden, "Particle structure control in nanoparticle synthesis from the vapor phase", *Materials Science and Engineering: A*, vol. 204, no. 1-2, pp. 113–124, 1995.

- [10] M. Gracia-Pinilla, E. Martínez, G. S. Vidaurri, E. Pérez-Tijerina, "Deposition of Size-Selected Cu Nanoparticles by Inert Gas Condensation", *Nanoscale Research Letters*, vol. 5, no. 1, pp. 180–188, 2009.
- [11] H. Haberland, Z. Insepov, M. Moseler, "Molecular-dynamics simulation of thin-film growth by energetic cluster impact", *Physical Review B*, vol. 51, no. 16, pp. 11061–11067, 1995.
- [12] M. T. Swihart, "Vapor-phase synthesis of nanoparticles", *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, vol. 8, no. 1, pp. 127–133, 2003.
- [13] A. Perez, P. Mélinon, V. Dupuis, L. Bardotti, B. Masenelli, F. Tournus, et al., "Functional nanostructures from clusters", *International Journal of Nanotechnology*, vol. 7, no. 4-5, pp. 1–43, 2010.
- [14] M. Tanaka, T. Watanabe, "Vaporization mechanism from Sn–Ag mixture by Ar–H₂ Arc for nanoparticle preparation", *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 19, pp. 6645–6649, 2008.
- [15] H. Tanaka, F. Maeda, "Number-adjustable nanoparticle clusters realized by a combination of Ag and C₆₀ nanoparticles in the gas phase", *Chemical Physics Letters*, vol. 484, no. 1-3, pp. 37–40, 2009.
- [16] O. Polonskyi, P. Solař, O. Kylián, M. Drábik, A. Artemenko, J. Kousal, et al., "Nanocomposite metal/plasma polymer films prepared by means of gas aggregation cluster source", *Thin Solid Films*, vol. 520, no. 12, pp. 4155–4162, 2012.
- [17] H. Haberland, M. Karrais, M. Mall, "Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters", *A New Type of Cluster and Cluster Ion Source*, vol. 20, no. 1, pp. 413–415, 1991.
- [18] D. Llamosa Perez, A. Espinosa, L. Martínez, E. Roma, C. Ballesteros, A. Mayoral, et al., "Thermal Diffusion at Nanoscale : From CoAu Alloy Nanoparticles to Co @ Au Core / Shell Structures", *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, pp. 3101–3108, 2013.

- [19] S. D'Addato, V. Grillo, S. Altieri, S. Frabboni, S. Valeri, "Assembly and structure of Ni/NiO core-shell nanoparticles", *Applied Surface Science*, vol. 260, pp. 13–16, 2012.
- [20] G. Krishnan, G. Palasantzas, B. J. Kooi, "Influence of Ti on the formation and stability of gas-phase Mg nanoparticles", *Applied Physics Letters*, vol. 97, no. 26, pp. 261912, 2010.
- [21] G. Palasantzas, T. Vystavel, S. Koch, J. T. M. De Hosson, "Coalescence aspects of cobalt nanoparticles during in situ high-temperature annealing", *Journal of Applied Physics*, vol. 99, no. 2, pp. 024307, 2006.
- [22] P. F. Lee, J. Y. Dai, H. L. W. Chan, "Formation of Ge nanocrystals by utilizing nanocluster source", *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 9, no. 4-5, pp. 817–822, 2006.
- [23] G. Krishnan, Tesis: Stability of Magnesium Based Nanoparticles For Hydrogen Storage, Universidad de Groningen, 2011.
- [24] S. H. Baker, S. C. Thornton, K. W. Edmonds, M. J. Maher, C. Norris, C. Binns, "The construction of a gas aggregation source for the preparation of size-selected nanoscale transition metal clusters", *Review of Scientific Instruments*, vol. 71, no. 8, pp. 3178–3183, 2000.
- [25] V. Straňák, S. Block, S. Drache, Z. Hubička, C. Helm, L. Jastrabík, et al., "Size-controlled formation of Cu nanoclusters in pulsed magnetron sputtering system", *Surface and Coatings Technology*, vol. 205, no. 8-9, pp. 2755–2762, 2011.
- [26] I. Shyjunon, M. Gopinadhan, C. a. Helm, B. M. Smirnov, R. Hippler, "Deposition of titanium/titanium oxide clusters produced by magnetron sputtering", *Thin Solid Films*, vol. 500, no. 1-2, pp. 41–51, 2006.
- [27] Oxford Applied Research, "<http://www.oaresearch.co.uk/>", 2010.
- [28] P. Kelly, R. Arnell, "Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications", *Vacuum*, vol. 56, no. 3, pp. 159–172, 2000.

- [29] C. A. Bishop, Planar Magnetron Sputtering-Source Design and Operation, en: Vacuum Deposition onto Webs, Films, and Foils, C.A. Bishop (Ed.), pp. 297–324, 2007.
- [30] G. Bräuer, B. Szyszka, M. Vergöhl, R. Bandorf, "Magnetron sputtering – Milestones of 30 years", Vacuum, vol. 84, no. 12, pp. 1354–1359, 2010.
- [31] R. Zhang, A. Khalizov, L. Wang, M. Hu, W. Xu, "Nucleation and growth of nanoparticles in the atmosphere", Chemical Reviews, vol. 112, no. 3, pp. 1957–2011, 2012.
- [32] I. M. Goldby, B. Issendorff, L. Kuipers, R. E. Palmer, "Gas condensation source for production and deposition of size-selected metal clusters", Review of Scientific Instruments, vol. 68, no. 9, pp. 3327, 1997.
- [33] E. L. Román García, L. Martínez Orellana, M. Díaz Lagos, Y. Huttel, Patente: Dispositivo y procedimiento de fabricación de nanopartículas, 2010.
- [34] L. Martínez, M. Díaz, E. Román, M. Ruano, D. Llamosa P, Y. Huttel, "Generation of nanoparticles with adjustable size and controlled stoichiometry: recent advances.", Langmuir the ACS Journal of Surfaces and Colloids, vol. 28, no. 30, pp. 11241–9, 2012.
- [35] D. Llamosa Perez, L. Martínez, Y. Huttel, "Multiple Ion Cluster Source for the Generation of Magnetic Nanoparticles : Investigation of the Efficiency as a Function of the Working Parameters for the Case of Cobalt", Dataset Papers in Science, vol. 2014, pp. 9, 2014.
- [36] M. Ruano, L. Martínez, Y. Huttel, "Investigation of the Working Parameters of a Single Magnetron of a Multiple Ion Cluster Source : Determination of the Relative Nanoparticles", Dataset Papers in Science, vol. 2013, pp. 8, 2013.
- [37] W. R. Bowen, N. Hilal, Atomic Force Microscopy in Process Engineering - An Introduction to AFM for Improved Processes and Products, Butterworth-Heinemann, p. 352, 2009.
- [38] D. B. Williams, C. B. Carter, Transmission Electron Microscopy A Textbook for Materials Science, Springer US, p. 760, 2009.

- [39] A. Mayoral, S. Mejía-Rosales, M. M. Mariscal, E. Pérez-Tijerina, M. José-Yacamán, S. Mej, et al., "The Co-Au interface in bimetallic nanoparticles: a high resolution STEM study.", *Nanoscale*, vol. 2, no. 12, pp. 2647–51, 2010.
- [40] T. Epicier, K. Sato, F. Tournus, T. Konno, "Chemical composition dispersion in bi-metallic nanoparticles: semi-automated analysis using HAADF-STEM", *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 14, no. 9, pp. 1106, 2012.
- [41] R. F. Egerton, *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*, 3a edition, Springer US, p. 485, 2011.
- [42] L. Martínez, E. Román, R. Nevshupa, L. Román, X-Ray Photoelectron Spectroscopy for Characterization of Engineered Elastomer Surfa, en: *Advanced Aspects of Spectroscopy*, M. Akhyar Farrukh (Ed.), Editorial InTech, pp. 165–194, 2012.
- [43] M. Garcia, E. Fernandez Pinel, J. de la Venta, A. Quesada, V. Bouzas, J. F. Fernández, et al., "Sources of experimental errors in the observation of nanoscale magnetism", *Journal of Applied Physics*, vol. 105, no. 1, pp. 013925, 2009.

CAPÍTULO 3

Fabricación de NPs por
el Sistema ICS

3.1 Introducción

El interés en los materiales a nanoescala proviene del hecho de que estos pueden presentar propiedades eléctricas, ópticas, magnéticas y químicas únicas que no son alcanzables por sus materiales homólogos en volumen [1]. Además, presentan la posibilidad de ajustar estas nuevas propiedades por medio de su tamaño, forma o estructura [2], lo que les hace muy interesantes para su investigación [3,4]. El deseo de fabricar materiales con estructuras a nanoescala y con propiedades ajustables ha generado un interés en NPs bimetálicas. Una de las razones principales de estudiar este tipo de NPs es el hecho de que pueden exhibir propiedades ópticas electrónicas y catalíticas distintas de las partículas de un solo elemento [5] y que se puede ajustar sus propiedades químicas y físicas variando la composición y estructura atómica. El estudio de la estructura, composición y segregación de este tipo de NPs son de interés ya que son importantes en la determinación de la reactividad química y especialmente la actividad catalítica [6].

El aumento gradual de la investigación en nanomateriales, debido a la enorme demanda de materiales cada vez más avanzados provocada por las exigencias de la tecnología moderna, requiere la fabricación de sistemas a escala manométrica más complejos que posean múltiples propiedades. En el área de la biotecnología y la informática, los dispositivos con propiedades magnéticas son clave para el desarrollo de nuevas aplicaciones y métodos. Uno de los problemas más importantes que actualmente enfrenta la tecnología es el superparamagnetismo, un fenómeno que afecta a las propiedades de los materiales magnéticos. Por debajo de una temperatura crítica, los materiales ferromagnéticos exhiben un fenómeno de ordenamiento de largo alcance a nivel atómico, que hace que los espines de los electrones no apareados se alineen paralelamente entre sí. La estabilidad de la imanación se debe a que para invertirla es necesario superar una barrera de energía cuyo valor es $K \cdot V$, siendo K la constante de anisotropía del material y V el volumen de la partícula. Lógicamente cuanto menor sea el volumen

de la partícula, menor será esta barrera de energía y resultará más fácil que la imanación se invierta de manera espontánea debido a las fluctuaciones térmicas, que son del orden de $K_B \cdot T$ (K_B constante de Boltzman, T la temperatura del material). Este comportamiento magnético se lo conoce como “límite superparamagnético”. Existen hoy en día numerosas aplicaciones que requieren, por un lado, la miniaturización de los sistemas, y por otro lado necesitan garantizar la estabilidad del momento magnético en el tiempo, en una región de temperaturas que suele estar por encima de la temperatura ambiente. En estas aplicaciones se busca aumentar la densidad de información almacenada en una determinada área. Por lo tanto, el desafío consiste en diseñar nuevos materiales para desplazar el “límite superparamagnético”. Una forma de aumentar la estabilidad del momento magnético en el tiempo, para temperaturas más altas, en sistemas de tamaños cada vez más reducidos, es a través de la introducción de intercaras Ferromagnético / Anti-ferromagnético (FM/AFM). La interacción de intercambio que se produce entre los espines de esta intercara brinda al sistema una fuente extra de anisotropía unidireccional. [7]

Las NPs con estructura tipo Núcleo@Corteza (NC) son una respuesta a la fabricación de NPs multifuncionales con grandes prestaciones, ya que pueden combinar propiedades de varios componentes individuales en una sola partícula. Las NPs tipo NC pueden estar compuestas de un núcleo magnético y una corteza de Au, Ag o Pt, dotando a este tipo de nanopartícula propiedades plasmónicas o biocompatibilidad. La combinación de estos elementos y muchos más dan como resultado un sistema con múltiples funcionalidades y aplicaciones en comparación con sus homólogos de un solo elemento [8–10]. En la actualidad muchos tipos de NPs tipo NC están siendo investigadas; unos ejemplos de esos sistemas son: NPs Fe@Au [11], que son buenos candidatos para aplicaciones médicas, como por ejemplo mejorar el contraste de imágenes de resonancia magnética. La corteza de oro de estas partículas, además de estabilizar y proteger al núcleo magnético de Fe, proporciona también una superficie biocompatible. En cuanto al empleo de NPs magnéticas en sistemas de almacenamiento de datos, la dificultad se centra en su tamaño, y el límite superparamagnético. Una forma prometedora, para superar el límite

superparamagnético es el uso de sistemas ferromagnéticos / anti-ferromagnéticos con sistemas tales como Co@CoO [12] y Ni@NiO [13]. Al tener un núcleo ferromagnético y una corteza anti-ferromagnética, y asumiendo un acoplamiento antiparalelo en la intercara, se obtiene lo que se llama un efecto de Exchange Bias que produce un aumento de la anisotropía magnética del núcleo con el consecuente aumento significativo en la temperatura de bloqueo [7]. Otro tipo de NP NC Ag@Au [14] se caracteriza por exhibir una fuerte resonancia plasmónica debida al Ag, además de tener una superficie de Au que puede ser fácilmente funcionalizada.

En este capítulo se presenta el estudio morfológico, estructural y magnético de NPs con estructura tipo núcleo@corteza compuestas por Co y Au, producidas en la fuente de gas de agregación ICS para diferentes temperaturas de depósito. La morfología de las NPs muestra una estructura esférica sin deformaciones. El análisis de la estructura cristalina de las NPs revela cambios en función de la temperatura de depósito. Las medidas magnéticas, muestran un efecto de Exchange-Bias y su evolución con la temperatura de depósito. Estos resultados sugieren la formación de una película protectora de oro en la superficie, que impide la oxidación y formación del CoO antiferromagnético.

Procedimiento experimental

Las NPs estudiadas en este capítulo se fabricaron con el sistema ICS, con el magnetron de 2 pulgadas cargado con un blanco de aleación Co₉₅Au₅ de pureza de 99.95 %. La presión base en la ICS es de 10⁻⁹ mbar y en el rango de 10⁻³ mbar durante el depósito de las NPs. Como se mencionó en el capítulo 2, el tamaño de las NPs en la ICS se controla con los parámetros de crecimiento. En este caso se trabajó con una potencia de 50 W, una distancia de agregación de 100 mm y flujos de Ar y He de 60 sccm y 30 sccm respectivamente para obtener un tamaño de partícula de 10 nm. Las NPs fueron depositadas en sustratos de Si (100) tipo p de tamaño 5 x 5 mm² y en rejillas de TEM recubiertas de carbono. Se varió la temperatura del sustrato, desde temperatura ambiente (TA) hasta 773 K en pasos de 100 K. Se fabricaron 2 series de muestras: en la primera, el tiempo de depósito se mantuvo constante (15 s) mientras que en la segunda

el tiempo de depósito se ajustó para obtener la misma densidad de NPs (n° de NPs / μm^2) compensando de esta forma la evolución de coeficiente de pegado de las NPs en función de la temperatura como se expondrá más adelante. Para evitar una desgasificación adicional, que ocasionaría la contaminación de las NPs durante el depósito, para todas las muestras se realizó una desgasificación previa durante 30 minutos, a una temperatura superior a la que fueron depositadas las NPs. Al terminar el depósito, se mantuvieron 30 segundos adicionales con la temperatura de depósito. Además se fabricaron dos muestras a TA con un flujo de aire de 0.1 sccm inyectado en la cámara de depósito y en la zona de agregación. Para las medidas en SQUID, las muestras permanecieron en vacío (10^{-6} mbar) y solo fueron expuestas 48 horas antes de la medida.

3.2 Influencia de la temperatura de depósito sobre el porcentaje de recubrimiento

Las propiedades magnéticas requeridas son muy diferentes dependiendo de la aplicación específica. La demanda de grabación magnética, como ejemplo, requiere de NPs con alta magnetización y, sobre todo, alta anisotropía magnética, ya que estas propiedades permiten aumentar la densidad de almacenamiento. Además de las propiedades intrínsecas, las interacciones entre partículas influidas por la distancia entre partículas también pueden desempeñar un papel importante para mejorar la magnetización [15,16]. Las distancias entre partículas son un factor clave para controlar las propiedades magnéticas de las NPs [17–20].

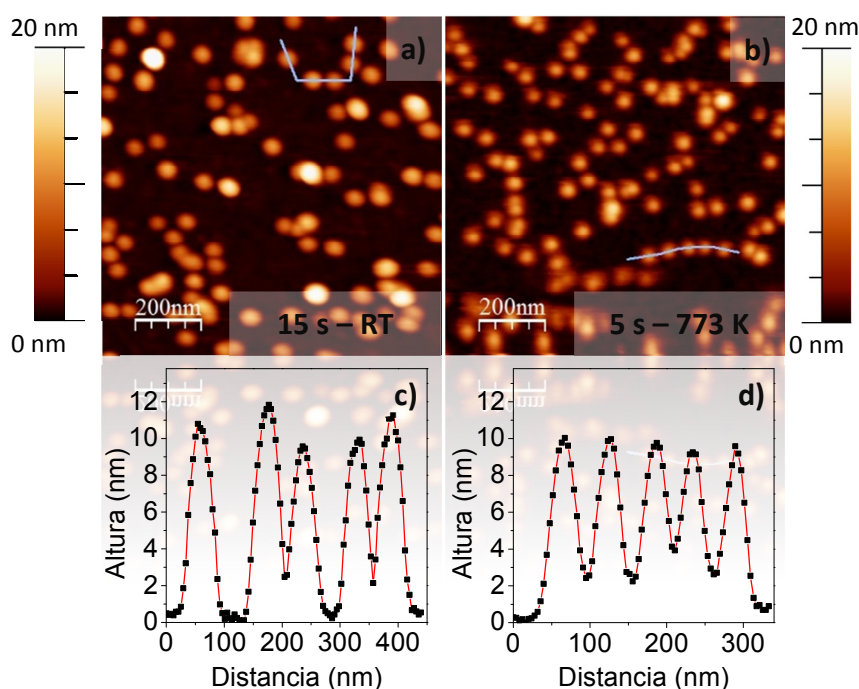


Figura 1. Imágenes de AFM de NPs de CoAu depositados sobre Si(100) en un área barrida de $1 \mu\text{m}^2$ correspondientes a diferentes temperaturas de depósito: TA (a) y 773 K (b). Los tiempos de depósito fueron 15 y 5 s para TA y 773 K respectivamente. Los perfiles de alturas (c-d) fueron extraídos de (a-b).

Como se discutió en el capítulo anterior, el AFM es una excelente técnica para la determinación de la altura y la densidad de las NPs. En la figura 1 se muestra las imágenes de AFM más representativas para la serie de muestras fabricadas con el blanco de $\text{Co}_{95}\text{Au}_5$ a diferentes temperaturas de depósito. El tiempo de depósito para cada temperatura se estableció para obtener un recubrimiento similar de NPs, adecuado para el análisis de las alturas de las NPs. Se observa que en los sustratos de silicio las NPs se distribuyen al azar. La figura 1(a) corresponde a un depósito 15 s a temperatura ambiente (TA), mientras que la figura 1(b) corresponde a un depósito de 5 s a 773 K. Como se puede observar la densidad de las NPs es muy similar, a pesar de diferencia del tiempo de depósito, que fue disminuido por un factor 3. Este factor indica una variación del coeficiente de pegado con la temperatura de depósito cuyo

estudio se presentará más adelante. En las figuras 1(c-d) se muestra un perfil de las NPs medido por AFM a lo largo de la línea azul representada en las figuras 1 (a-b) respectivamente, donde se puede observar que la altura de las NPs es similar en ambos casos. La distribución de alturas de las NPs depositadas a TA se presenta en la figura 2. La distribución ha sido extraída de varias imágenes de AFM similares a las presentadas en la figura 1(a). Se emplearon 7 imágenes de AFM de distintas regiones de la muestra para obtener la distribución de alturas del depósito. El número total de eventos presentados en la distribución es de 620.

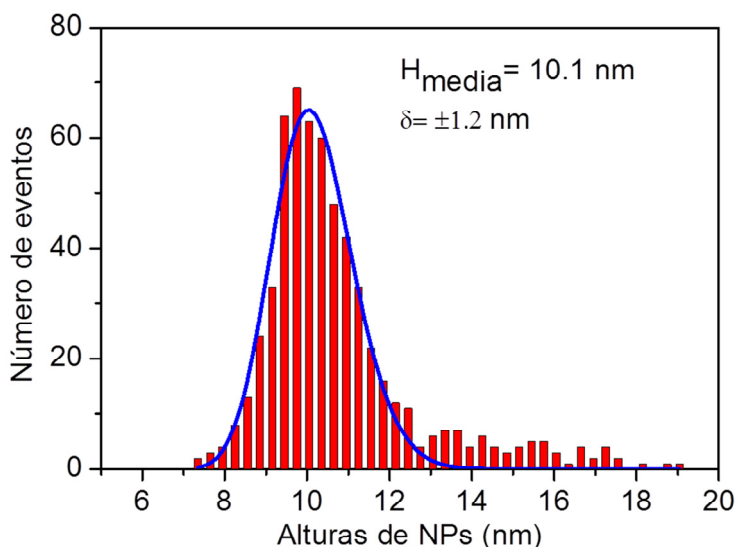


Figura 2. Histograma de número de eventos frente a la altura de NPs de CoAu depositadas sobre sustratos de Si.

El ajuste de la distribución se ha realizado suponiendo una distribución Galton o log-normal [21] que entre otras muchas funciones fue la distribución que mejor se adaptó a las distribuciones analizadas,

$$f(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma z} \exp\left\{-\frac{(\ln z - \mu)^2}{2\sigma^2}\right\}$$

Donde μ es la desviación media y σ la desviación estándar de

En y. La altura media de las NPs (\bar{z}), se calcula con la expresión:

$$\bar{z} = e^{\mu}$$

Y la desviación estándar de las alturas de las NPs, σ_z , está dada por:

$$\sigma_z = e^{\mu + \frac{\sigma^2}{2}} (e^{\mu^2} - 1)^{1/2}$$

La altura media y la desviación estándar obtenidas a partir de este ajuste fueron 10.1 nm y 1.2 nm respectivamente.

En la figura 3 se muestra la altura media de las NPs en función de la temperatura de depósito, los datos fueron extraídos de las distribuciones de alturas para cada muestra. Las distribuciones de altura y su ajuste fueron realizados con el mismo método empleado en la muestra depositada a TA (figura 2).

En la figura 3 se observa que la altura media presenta un muy ligero aumento en función de la temperatura pero que siempre está dentro de su desviación estándar. En esta misma figura se muestra también el diámetro de las NPs determinado por TEM donde no se observa cambios significativos en función de la temperatura de depósito.

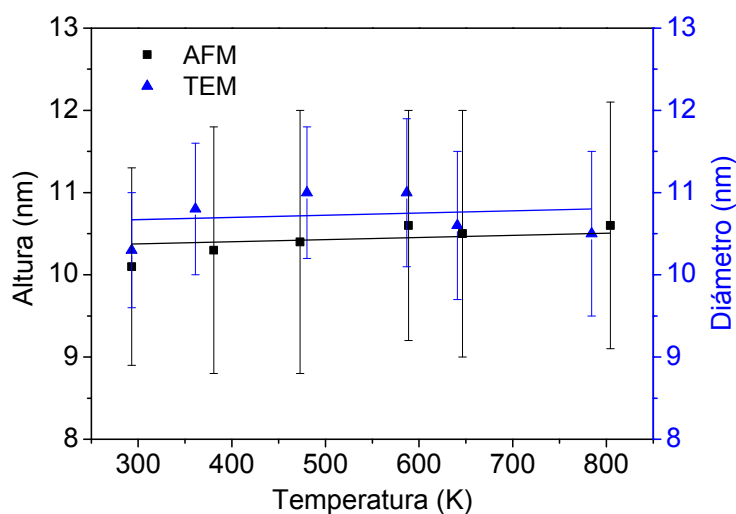


Figura 3. Evolución del tamaño de las NPs en función de la temperatura de depósito.

La figura 4 se muestra las imágenes de AFM para tres depósitos realizados con el mismo tiempo de depósito de 15 s a TA, 573 K y 773 K. Se observa que el incremento de la temperatura de depósito genera un aumento del número de NPs depositadas. El porcentaje de recubrimiento de los depósitos de la figura 1(a-c) es de tan solo 0.9 %, 1.6 % y 3.5%, respectivamente.

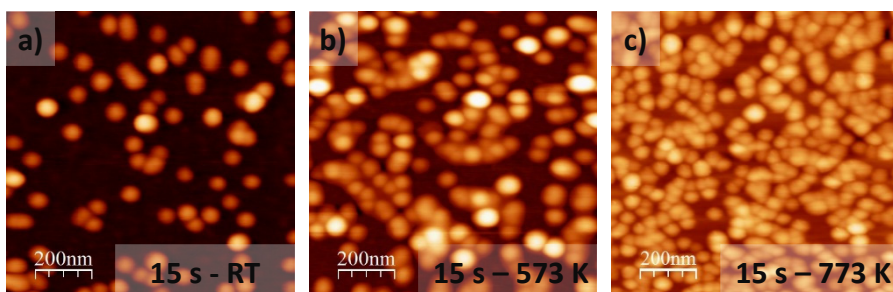


Figura 4. Imágenes de AFM ($1 \mu\text{m}^2$) de NPs AuCo depositadas en Si (100) a TA (a), 573 K (b) y 773 K (c). En todos los casos el tiempo de depósito fue de 15 s.

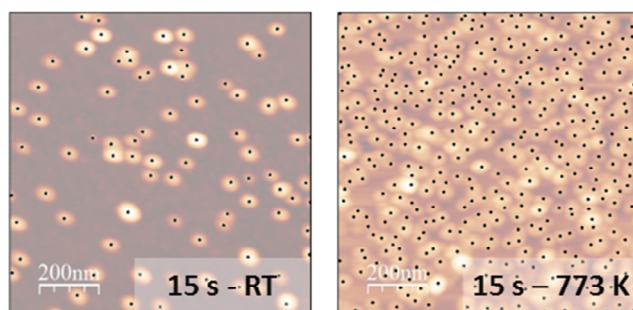


Figura 5. Imágenes superpuestas de AFM y AFM sin convolución entre la punta y las NPs para una baja densidad (izquierda) y una alta densidad (derecha) de NPs.

Se debe resaltar que la convolución de la punta AFM con las NPs produce un aumento virtual del diámetro de las NPs [22], lo que ocasiona un aumento en el porcentaje de recubrimiento y la impresión de tener partículas en contacto. Las imágenes de AFM con más densidad de NPs, como la de la figura 4(c) dan la apariencia de un alto porcentaje de NPs en contacto entre sí. Para evidenciar este

fenómeno y mostrar el verdadero porcentaje de recubrimiento y distribución de las NPs, en la figura 5 se muestran dos imágenes con una baja (izquierda) y alta (derecha) densidad de partículas depositadas a TA y 773 K respectivamente. Cada imagen se compone de la superposición de dos imágenes, en el fondo, la imagen de AFM con el efecto de convolución y adelante la representación de las NPs (puntos negros) como se observarían sin la convolución de la punta (en TEM por ejemplo). Se observa que las NPs están distribuidas al azar en los sustratos de silicio y que no están en contacto.

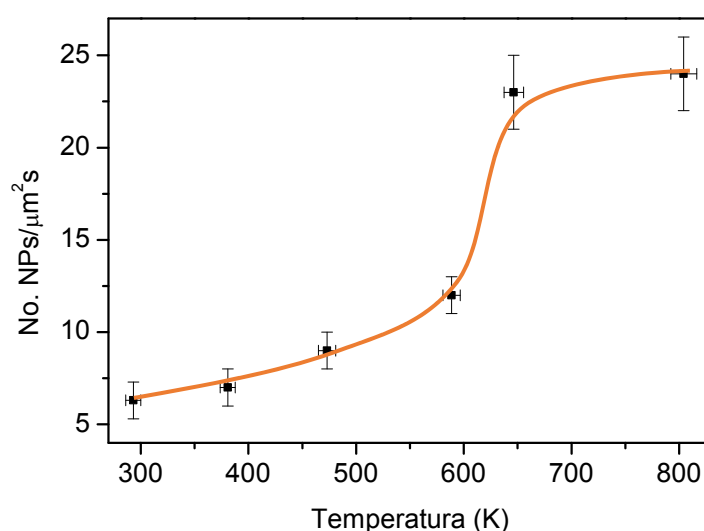


Figura 6. Tasa de depósito de NPs CoAu sobre sustratos de Si en función de la temperatura de depósito.

El incremento del número de NPs depositadas con la temperatura de depósito, evidencia un cambio en el coeficiente de pegado con la temperatura del sustrato. En general, el coeficiente de pegado está asociado con la energía de las NPs, el ángulo de incidencia, la naturaleza química de la superficie, y su temperatura. El cambio de estos parámetros modifica las propiedades de adhesión del sustrato [23]. En la figura 6 se representa la variación de la tasa de depósito (expresada como el número de partículas depositadas por unidad de superficie y unidad de tiempo) en función de la

temperatura de depósito. Se puede observar que la tasa de depósito aumenta con la temperatura hasta 650 K, donde se estabiliza. Comparando la tasa de depósito a TA con la temperatura de 773 K, la tasa de depósito y por lo tanto el coeficiente de adherencia se ha incrementado en un 400% aproximadamente.

Como se discutió anteriormente, aunque el AFM es adecuado para la medida de la altura y la densidad de las NPs, el efecto de convolución de la punta con los objetos medidos, hace que esta técnica sea poco precisa para determinar directamente el diámetro de las partículas. Por otro lado, el TEM es adecuado para la medida del diámetro de las NPs, además de su estructura cristalográfica y análisis químico.

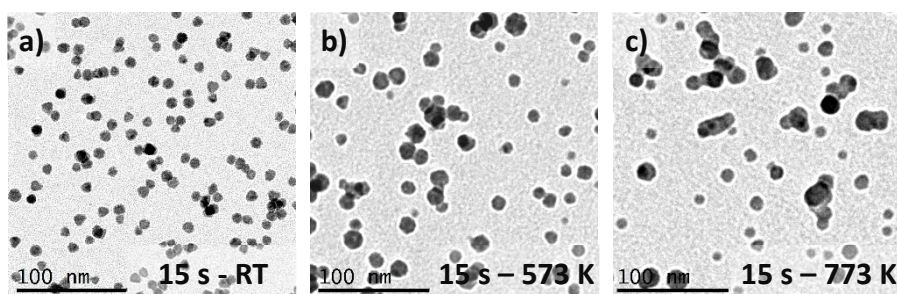


Figura 7. Imágenes de BF-TEM a baja resolución de NPs CoAu depositadas a TA (a), 573 K (b) y 773 K (c).

En la figura 7 se muestran las imágenes de TEM con baja magnificación a campo claro (BF, Bright Field) más representativas de NPs depositadas a diferentes temperaturas. Las muestras se han realizado con el mismo tiempo de depósito de 15 s. La distribución de las NPs no exhibe cambios marcados hasta 573 K. A partir de esta temperatura se puede observar la coalescencia de las NPs y la formación de estructuras más grandes. La coalescencia de las NPs sólo se observó en rejillas de TEM y no sobre los sustratos de silicio. La coalescencia de NPs depositadas sobre rejillas TEM se ha investigado y reportado en publicaciones anteriores. Peng y Palasantzas investigaron el comportamiento de coalescencia de NPs de Co. El estudio mostró que a temperaturas superiores a 500 K, la

morfología de las NPs es notablemente modificada con la formación de cuellos entre partículas como resultado de la coalescencia y crecimiento de NPs combinadas [24,25].

Las tasas de depósito a TA y 773 K fueron de $117 \text{ NPs}/\mu\text{m}^2\text{s}$ y $65 \text{ NPs}/\mu\text{m}^2\text{s}$ respectivamente. Comparando con la figura 6, se observa que la tasa de depósito es mayor en rejillas de TEM recubiertas con carbono amorfo que en sustratos de silicio, por lo que el coeficiente pegado es mayor en las rejillas.

En la figura 8 se muestra la tasa de depósito de las NPs sobre rejillas de TEM en función de la temperatura de depósito; se observa una disminución del coeficiente de pegado de 55% con el aumento de la temperatura. El estudio estadístico de las imágenes obtenidas por TEM se realizó de una manera similar al realizado con las imágenes de AFM, para este caso se emplearon los programas Gatan DigitalMicrograph e imageJ.

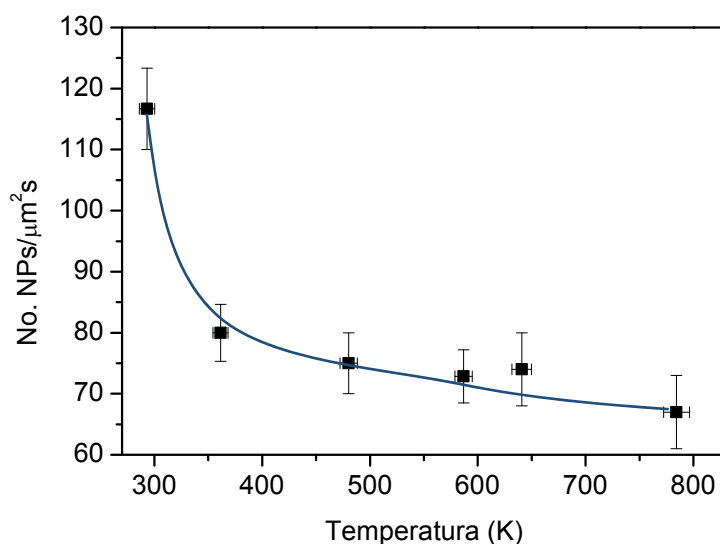


Figura 8. Tasa de depósito de NPs CoAu sobre rejillas para TEM recubiertas de carbono amorfo en función de la temperatura de depósito.

En la figura 9 se muestra el histograma de distribución de diámetros de NPs para un depósito realizado a TA; en este caso se

estudiaron 250 eventos. Para el ajuste de esta distribución se empleó una distribución Log-normal. El diámetro medio y la desviación estándar obtenidos a partir de esta distribución son de 10.3 nm y 0.6 nm respectivamente. Para el análisis de diámetros no se tuvieron en cuenta las aglomeraciones de NPs, ni coalescencias, sólo se analizaron las NPs individuales. En la figura 3 se muestra la evolución del diámetro medio de las NPs en función de la temperatura. No se observa un cambio significativo en el diámetro de las NPs en función de la temperatura de depósito.

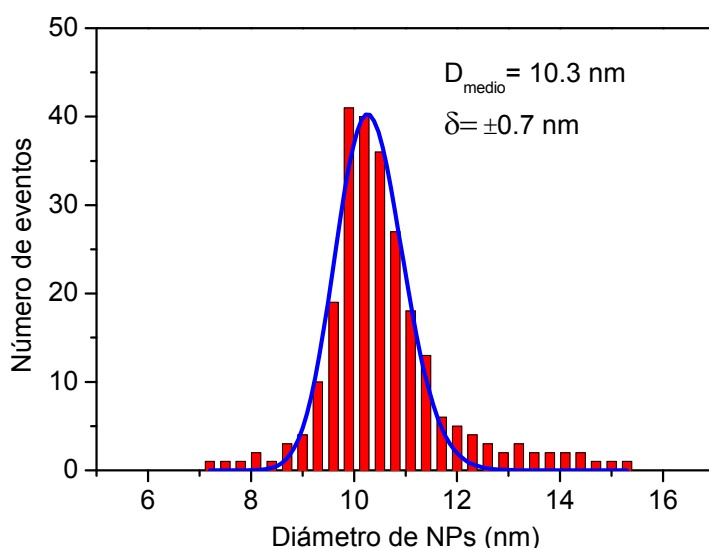


Figura 9. Histograma de diámetros de NPs extraído de imágenes de baja resolución en TEM.

La altura media (determinada por AFM) y el diámetro promedio (determinado por TEM) para cada temperatura de depósito, son muy semejantes, y se encuentran dentro de las incertidumbres experimentales. Este resultado muestra que para todas las temperaturas de depósito las NPs son esféricas y tienen una energía cinética lo bastante baja como para no sufrir deformaciones durante el aterrizaje sobre las superficies de los sustratos.

3.3 Influencia de la temperatura de depósito sobre la estructura cristalina de las NPs

En general, la estructura cristalina de las NPs es muy sensible a la irradiación del haz de electrones en TEM, y este es también el caso para las NPs de CoAu. Para evitar un daño inducido por el haz de electrones o la modificación de la estructura cristalina, se han utilizado haces de electrones de baja densidad de electrones y exposiciones cortas. La estructura cristalina de las NPs se obtiene por medio de transformadas rápidas de Fourier (FFT) de imágenes de alta resolución. Con el análisis de las imágenes FFT se obtienen las distancias interplanares de las familias de planos formados en las NPs. Estas distancias son comparadas con fichas de datos estándar JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards), lo que permite identificar la estructura cristalina. En la Tabla 1 se muestran las distancias interplanares de los planos encontradas en las FFT de todas las NPs estudiadas, y las fichas JCPDS con las distancias que más se asemejan a las observadas en TEM para su comparación.

La mayoría de las NPs que fueron analizadas por TEM son policristalinas, el tamaño reducido de los granos cristalinos dentro de las NPs hace difícil la identificación de la estructura cristalina. Los resultados presentados en la Tabla 1 son el resultado de un gran número de análisis de FFT.

En la figura 10 se muestran las imágenes BF-HRTEM para algunas de las temperaturas de depósito estudiadas y junto a cada gráfica la correspondiente FFT. La figura 10(a) corresponde a la imagen HRTEM de NPs CoAu depositadas a TA. La imagen FFT corresponde a una red FCC (cúbica centrada en las caras) de Co (111), la distribución de puntos que forman el anillo observado en la FFT es consistente con una NP de estructura icosaédrica [26]. A esta temperatura de depósito la estructura es puramente FCC. Se encontró que para temperaturas de depósito más altas se desarrollan planos HCP (hexagonal compacta) como se muestra en las figuras 10(b-c-d).

Co FCC	Observado	JCPDS nº. 15-0806	
	$d(\text{\AA})$	$d(\text{\AA})$	(hkl)
	2.05 (1)	2.05	111
	1.76 (2)	1.77	200
Co HCP	Observado	JCPDS nº. 01-1278	
	$d(\text{\AA})$	$d(\text{\AA})$	(hkil)
	2.16 (2)	2.17	01 $\bar{1}$ 0
	2.03 (1)	2.03	0002
CoO FCC	Observado	JCPDS nº. 01-1227	
	$d(\text{\AA})$	$d(\text{\AA})$	(hkl)
	2.45	2.45	111
	1.12	1.12	220
Au FCC	Observado	JCPDS nº. 04-784	
	$d(\text{\AA})$	$d(\text{\AA})$	(hkl)
	2.36	2.36	111
	2.04	2.04	200

Tabla 1. Distancias interplanares encontradas en las NPs y comparadas con fichas JCPDS.

Trabajos anteriores en NPs de Co han demostrado que la estructura FCC es muy estable hasta un tamaño de partícula de 20 nm [27] y que un cambio de fase cristalina requeriría una alta energía de activación [28]. En nuestro caso, el cambio de estructura de FCC a HCP podría estar relacionado con la formación de defectos/dislocaciones formados al aumentar la temperatura y la distorsión de los planos FCC. Otra fuente de defectos/dislocaciones sería la tensión inducida por la difusión del Au en las NPs [8], que podría ser estimulado por el aumento de la temperatura de depósito.

La pequeña cantidad de oro (5%) en el blanco de pulverización no permite la determinación de la estructura cristalina de oro en las NPs. Por otro lado, las distancias interplanares para los planos FCC Co (111) y Au (002) son muy similares (véase la Tabla 1), lo que hace imposible la distinción dentro de la resolución experimental, aparte de que no se observaron granos aislados de Au.

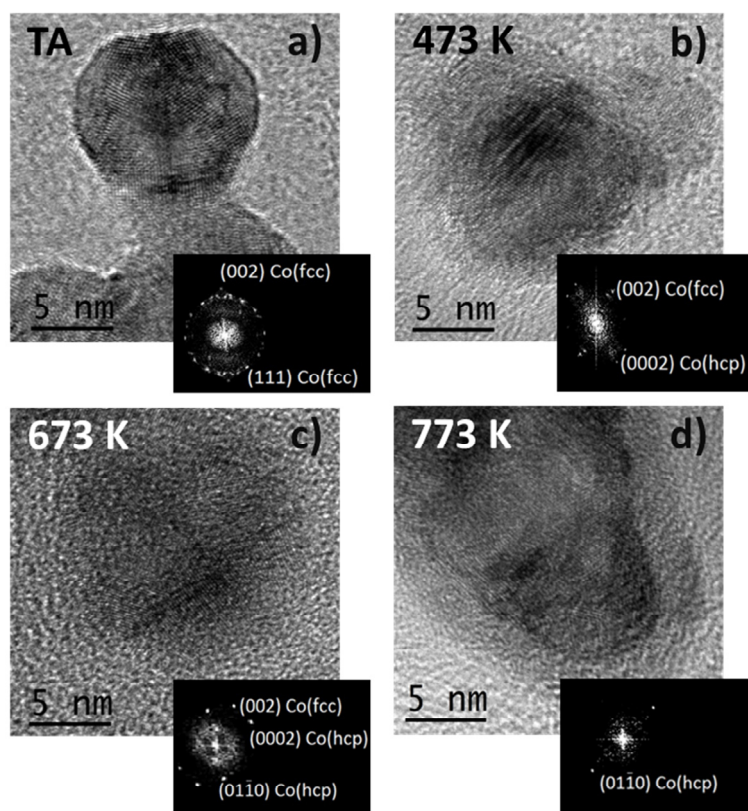


Figura 10. Imágenes TEM a campo claro de NPs CoAu para diferentes temperaturas de depósito. En cada imagen, en la esquina inferior derecha, se muestra la FFT, con la identificación de los planos cristalinos.

Las transformaciones estructurales de las partículas de Co son especialmente importantes para las propiedades magnéticas, porque se espera que la coercitividad aumente con la fracción de volumen de la fase HCP. Desde el punto de vista práctico, las aleaciones de Co HCP son uno de los materiales magnéticos más importantes, especialmente para los medios de grabación magnética de alta densidad. Las propiedades magnéticas se estudiarán en la siguiente sección.

Las figuras 11 son imágenes STEM-HAADF con aberración esférica (Cs) corregida de NPs CoAu. En las figuras 11(a-c) se muestran imágenes de NPs depositadas a TA, mientras que las figuras 11(d-f) corresponden a NPs depositadas a 573 K. En cada caso

se observan claras diferencias estructurales. Las NPs depositadas a TA (figura 10(a)) se componen de dos estructuras: un núcleo de contraste moderadamente uniforme, rodeado de una corteza incompleta de contraste más oscuro (figura 10(b)). Estas características corresponden a NPs con estructura tipo núcleo@corteza. Las NPs depositadas a 573 K (figura 10(d)) presentan 3 estructuras: un núcleo de contraste poco uniforme, rodeado por una estructura intermedia en forma de anillo, de contraste brillante, finalmente en el exterior, se observa una corteza de contraste menos brillante y gruesa, que rodea totalmente las NPs (figura 10(e)). En este caso las NPs presentan una estructura del tipo núcleo@corteza@corteza o multi-corteza.

En imágenes de contraste STEM HAADF-Z los átomos más ligeros aparecen más oscuros gracias al hecho de que el contraste de las imágenes depende de Z^n (n tiene un valor cercano a 2) [29], lo que hace posible diferenciar los componentes químicos en las imágenes STEM-HAADF-Z, basándonos en su diferencia del número atómico. En nuestro caso, el cobalto tiene un número atómico $Z = 27$ y el oro un número atómico $Z = 79$ lo que significa que en las imágenes de STEM HAADF-Z el oro se observará más brillante, en comparación con el cobalto.

Al realizar un análisis más detallado en las NPs depositadas a TA (figura 11(c)) se observa que el núcleo muestra un contraste intermedio relativamente uniforme; esto sugiere que el núcleo de estas NPs se compone de una aleación CoAu. En cambio la corteza exterior evidencia un contraste más oscuro que podría corresponder a cobalto oxidado. El Análisis morfológico de múltiples NPs depositadas a TA mostró que el espesor de la corteza exterior variaba entre 0 y 1.3 nm.

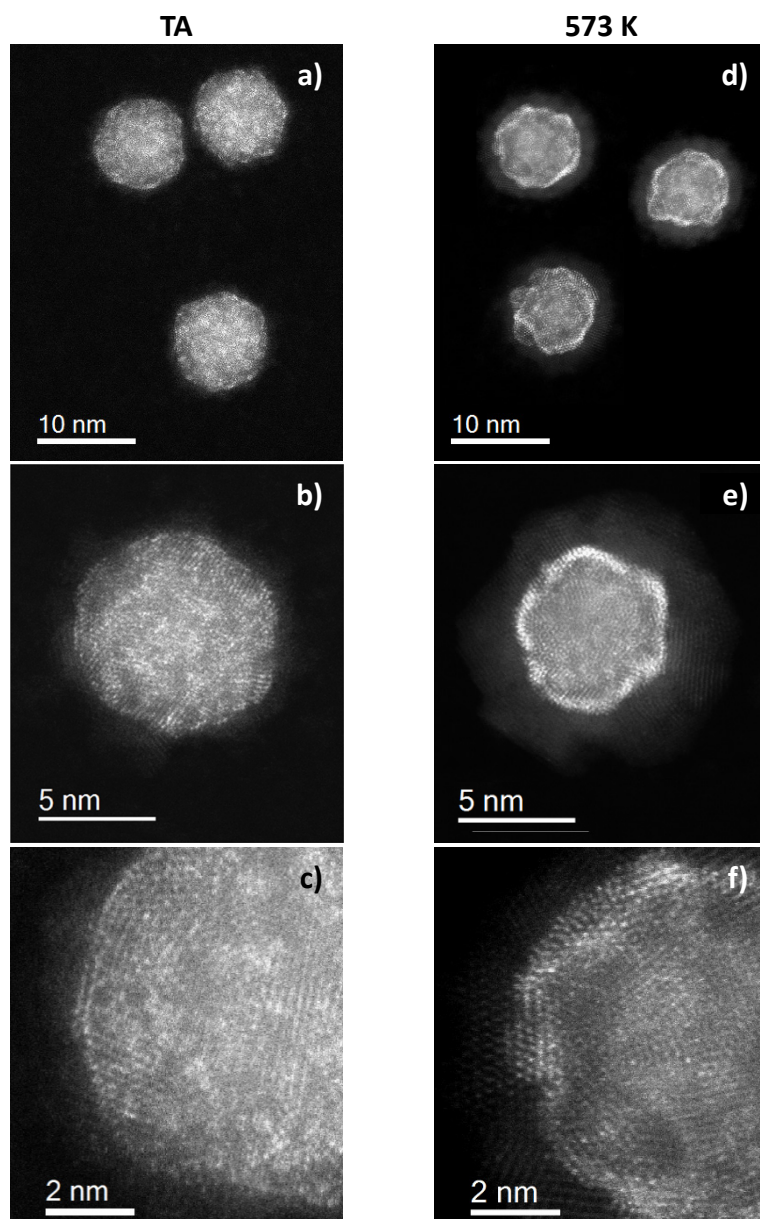


Figura 11. Imágenes HAADF-STEM con aberración esférica (Cs) corregida. Se muestran NPs de CoAu depositadas a TA (a-c) y 573 K (d-f).

Para el caso de las NPs depositadas a 573 K se observa que el núcleo no es uniforme. Algunas zonas del núcleo presentan un contraste más oscuro que otras, esto puede ser debido a un mayor

contenido de Co en las zonas oscuras. Como se discutió anteriormente, el Au siendo más pesado que el Co se verá más brillante, esto indica que la estructura de anillo, de contrate brillante, entre el núcleo y la corteza exterior, se compone de Au. Se realizó un análisis de múltiples partículas y los resultados mostraron que el espesor la corteza intermedia de oro varía entre 0 y 1.1 nm, con un promedio de 0.7 nm. El espesor de la corteza exterior varía entre 1 y 2 nm con un promedio de 1.9 nm. En la figura 11(e), en la parte derecha de la corteza exterior se han identificado familias de planos con distancia interplanar de 2.12 Å y en la figura 11(f) se han identificas planos en la corteza exterior con distancias interplanares de 2.5 Å. Estas distancias corresponden a los planos (111) y (200) del CoO con estructura FCC, como se muestra en la tabla 1. A pesar de tener pequeños tamaños de grano para el Au, se pudo identificar planos en la corteza de oro, cuyas distancias interplanares corresponden a los planos (111) con estructura FCC.

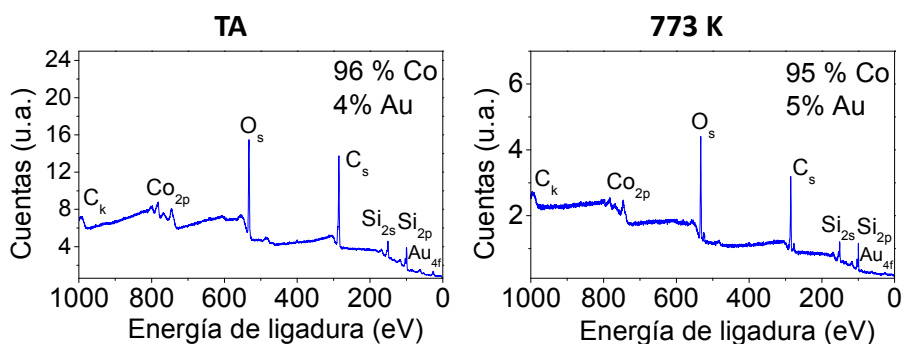


Figura 12. Espectros generales de XPS para los depósitos de NPs CoAu depositadas a TA y 773 K.

Para comprobar la composición de las NPs se realizó espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS). Las muestras fueron ligeramente bombardeadas con Ar⁺ para eliminar parcialmente la contaminación resultante de la exposición al aire durante la transferencia de las muestras desde la ICS al equipo de medida de XPS. La composición química de las NPs fue determinada analizando las intensidades integradas de los picos de los niveles internos Au 4f y Co 2p considerando los factores de sensibilidad

relativos. En la figura 12 se muestran los resultados de XPS para la muestras fabricadas a TA y 773 K. Los resultados de las medidas muestran que las NPs tienen un porcentaje atómico de Co de 95% y de Au de 5%, igual que el blanco de pulverización empleado y que no varía con la temperatura de depósito.

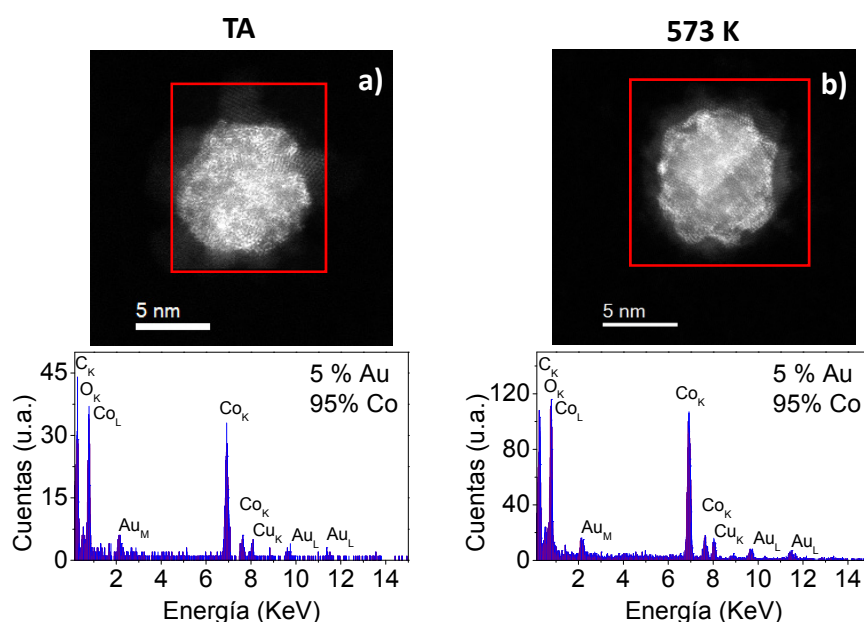


Figura 13. Imagen HAADF-STEM para una nanopartícula depositada a TA (a) y 573 K (b) con sus respectivos espectros de EDX. El recuadro rojo indica el área analizada.

El área de análisis del análisis de XPS sobre la muestra presenta un diámetro cercano a 25 nm^2 por lo que la información es macroscópica. Para analizar las NPs de manera individual se realizaron espectroscopias de dispersión de energía de rayos X (EDX) de área. En la figura 13 se muestran imágenes STEM HAADF-Z para NPs depositas a TA (figura 13(a)) y a 573 K (figura 13(b)). En ambos casos el cuadrado rojo muestra el área analizada por EDX. Los resultados de EDX indican que las NPs tienen un porcentaje atómico de Co de 95% y de Au de 5%, lo que indica que el proceso de pulverización del blanco y la formación de las NPs en la zona de agregación es uniforme, debido a que las NPs presentan el mismo

porcentaje atómico que el blanco. Al aumentar la temperatura de depósito no se observan cambio en la composición química de las NPs, lo que indica que la temperatura de depósito no influye en la composición química de las NPs en acuerdo con los resultados de XPS.

Para un análisis más específico se realizaron EDX de punto en varios sitios dentro de las NPs. En la figura 14 se muestran resultados de EDX para dos puntos dentro de una nanopartícula depositada a 573 K. En el punto A, se realiza EDX sobre la corteza brillante, los resultados muestran que hay principalmente oro (84 %). En el caso del punto B, se realiza un EDX sobre una zona más oscura dentro del núcleo, los resultados muestran una alta concentración de Co (88%). Esto demuestra que el núcleo de estas NPs está compuesto principalmente de Co y que la corteza intermedia entre el núcleo y la corteza exterior es de Au. Estos resultados además comprueban los análisis realizados en la figuras 11(d-f).

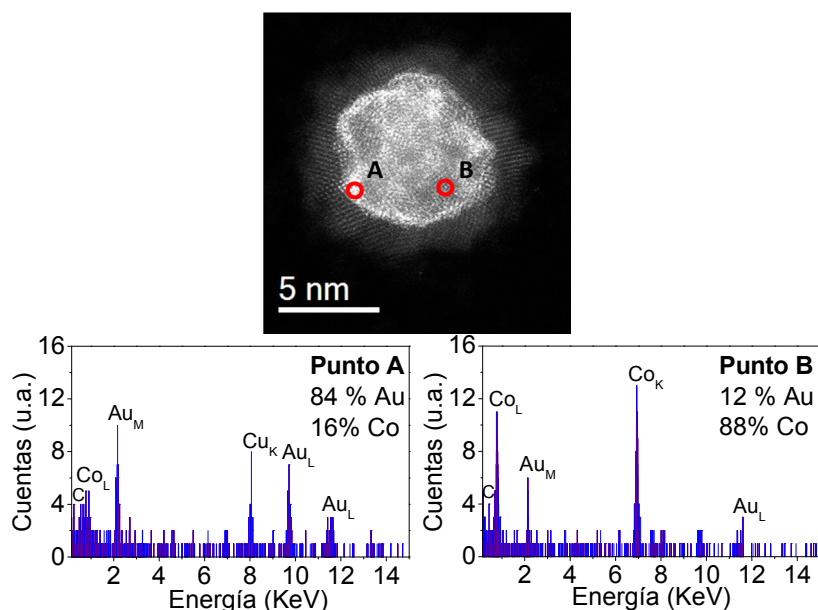


Figura 14. Imagen HAADF-STEM de una nanopartícula depositada a 573 K. Medidas EDX de puntos. Punto A. EDX sobre Corteza brillante. Punto B. EDX sobre zona oscura del núcleo.

Con espectroscopia de pérdida de energía de electrones

(EELS) se estudió la composición de la corteza exterior para las NPs depositadas a TA (figura 15(a)) y a 573 K (figura 15(b)). Para cada nanopartícula se realizaron espectros EELS en dos puntos distintos. El punto 1 corresponde al centro de las NPs y el punto 2 a la corteza exterior. Los resultados muestran la presencia de Co y O. En EELS, los bordes L de ionización para metales de transición y elementos de tierras raras, generalmente muestran picos agudos en la región cerca de-borde, que son conocidos como líneas blancas. Para los metales de transición con estados 3d desocupados, la transición de un electrón de un estado 2p a niveles 3d se traduce en la aparición de líneas blancas. Las líneas L3 y L2 son transiciones desde estados $2p^{3/2}$ a estados $3d^{3/2}3d^{5/2}$ y de estados $2p^{1/2}$ a estados $3d^{3/2}$ respectivamente y sus intensidades están relacionadas con los estados no ocupados en las bandas 3d. Numerosos experimentos EELS han demostrado que un cambio en el estado de valencia de los cationes induce un cambio abrupto en la relación de las líneas blancas (L3/L2), posibilitando la identificación del estado de oxidación de orbitales 3d [30].

Del análisis de los espectros EELS de los puntos 2 (figura 15) se han obtenido valores del coeficiente L3/L2 de 4.5 y 5.0 para el caso de NPs depositadas a TA y 573 K respectivamente. Los coeficientes L3/L2 fueron obtenidos empleando el método usado por Pearson [31]. El método consiste en extraer las líneas blancas del resto del borde al restar el fondo con una función de doble escalón. La relación de altura del escalón fue escogida como 2:1 en acuerdo con la multiplicidad de los estados iniciales (cuatro electrones $2p^{3/2}$ y dos electrones $2p^{1/2}$). Según los resultados del trabajo de Wang, esta relación del coeficiente L3/L2 corresponde a un estado de valencia del Co^{+2} [30], lo que sugiere que la corteza de óxido de cobalto tiene una estequiometría CoO. Las áreas analizadas de los bordes de ionización $L_{2,3}$ se muestran con color verde en las figura 15(b,d). Al comparar la relación de las intensidades de los picos de Co y O para los puntos 1 y 2 para cada temperatura de depósito, se observa que la señal EELS del O en los puntos 1 es baja debido al alto porcentaje del Co, con respecto al O.

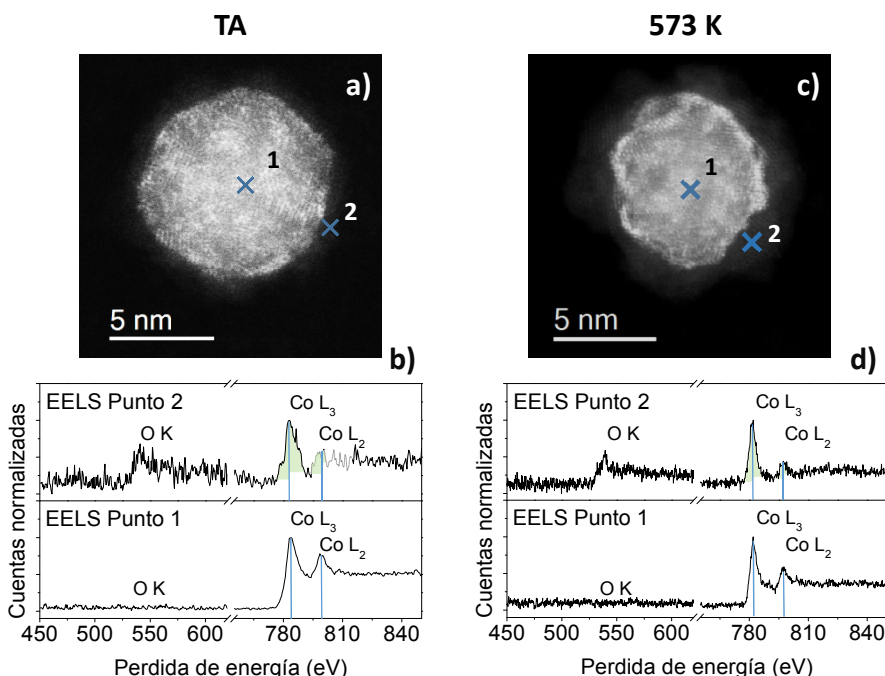


Figura 15. Imagen HAADF-STEM para NPs CoAu depositadas a TA (a) y 573 K (b). Se muestran los espectros de EELS normalizados y medidos en diferentes puntos de las NPs.

La distribución de los elementos dentro de las NPs fue también estudiada por medio de medidas EELS y EDX de línea en NPs depositadas a TA y 573 K como se puede observar en la figura 16. Las trayectorias de los haces de electrones están representadas por las líneas rojas. En la figura 16(a) se muestran la imagen HAADF-STEM de una NP depositada a TA. Las medidas de EELS y EDX de línea (Co_L, O_k y Au_M) de la nanopartícula se presentan en la figura 16(b). Las líneas continuas de color amarillo, morado y azul, representan la tendencia en la distribución del Au, O y Co respectivamente. Se observa que las tendencias de distribución del Co y O son asimétricas. En cambio se observa una distribución simétrica centrada en la nanopartícula para el Au.

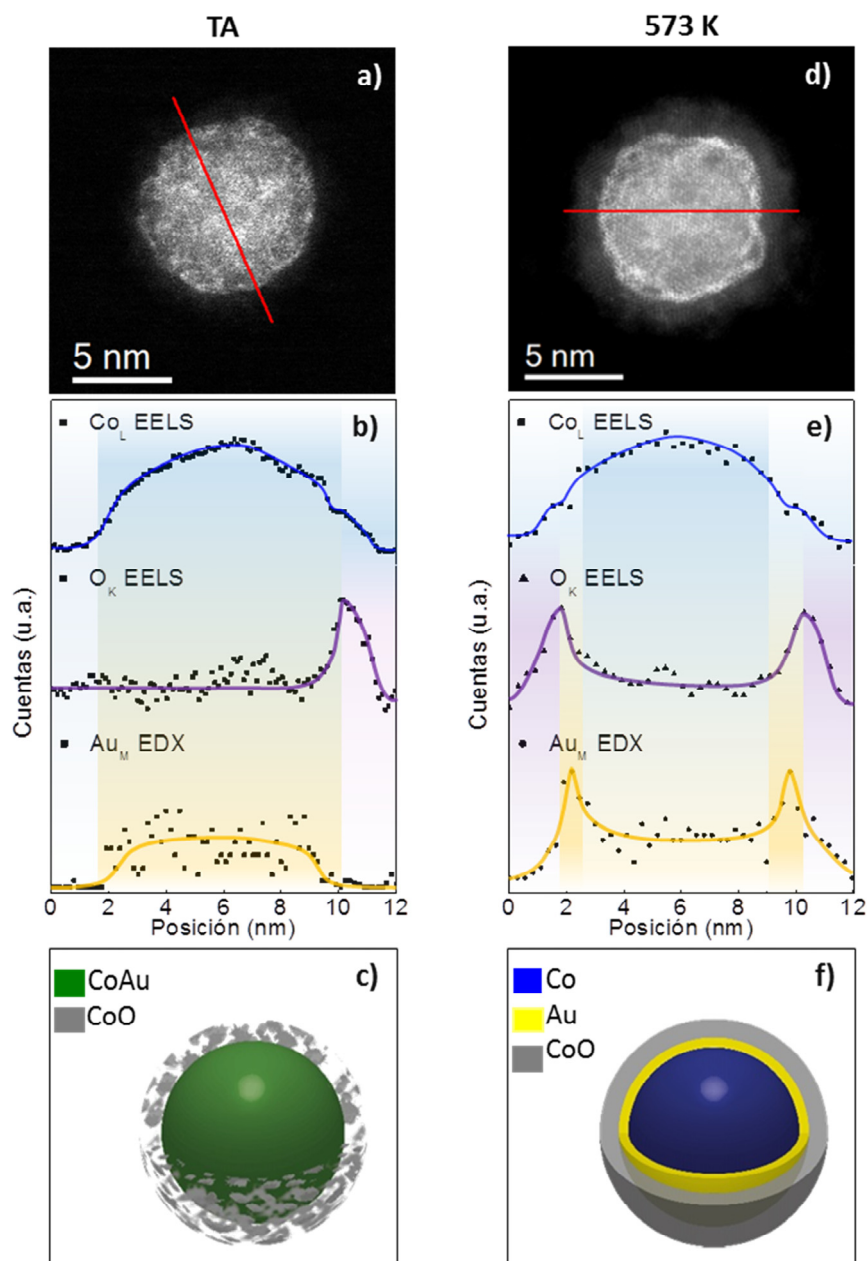


Figura 16. Imágenes HAADF-STEM para una nanopartícula depositada a TA (a) y una nanopartícula depositada a 573 K (d). Las líneas de color rojo indican el camino del haz de electrones, donde se realizaron las medidas de EELS y EDX. b,e) concentraciones de Co, Au y O a lo largo de las líneas rojas mostradas en (a,b). c,f) Esquemas de las estructuras de las NPs.

El análisis de estas distribuciones se hará desde la parte

exterior de la nanopartícula hacia el centro. En la corteza exterior de la nanopartícula, en la posición de 0 - 2 nm, no se observa ningún elemento, en cambio en la posición de 10 - 12 nm se observa la presencia de Co y O. Este comportamiento asimétrico de la distribución del Co y O muestra que la corteza exterior de óxido de cobalto tiene una estructura discontinua. En el núcleo de la nanopartícula, en la posición de 2 - 10 nm, la distribución uniforme del Au y Co demuestra claramente que estos elementos se encuentran distribuidos homogéneamente. Esto indica que el núcleo de la nanopartícula está compuesto de una aleación CoAu. Esta estructura química está representada esquemáticamente en la Figura 16(c) donde el núcleo de aleación CoAu se representa con color verde y las regiones de CoO en color gris no continuas alrededor de la nanopartícula. Esta estructura corresponde a una estructura tipo CoAu@CoO. Estos análisis de composición química comprueban los análisis presentados en la figura 11(a,c)

El mismo análisis químico se ha realizado en las NPs depositadas a mayor temperatura. En la figura 16(d) se presenta la imagen de una nanopartícula depositada a 573 K. Se observa que las tendencias de distribución del Co, O y Au son simétricas. Para la corteza exterior, en las posiciones de 0 - 2 nm y 10 - 12 nm, las concentraciones de Co y O aumentan de forma proporcional, lo que indica la formación de una corteza externa uniforme compuesta de óxido de cobalto. Cuando la señal de O_K disminuye y el Co_L presenta una inflexión, en la posición 2 - 3 nm y 9 - 10 nm, la señal de Au muestra un máximo indicando la formación de una corteza intermedia de Au. En el núcleo de esta nanopartícula, en la posición 3 - 9 nm, sólo la señal del Co muestra un incremento en oposición al comportamiento de las señales de Au y O. Estas tendencias indican que el núcleo está compuesto únicamente de Co. Estos análisis demuestran que los átomos de oro, han migrado a la superficie del núcleo con la temperatura de depósito, formando una corteza intermedia de Au.

La aleación CoAu en estas NPs es interesante debido a que el Co y Au no son miscibles de acuerdo con el diagrama de fase en volumen [32]. La difusión de los átomos se produce a una temperatura elevada durante el depósito de las partículas. La

difusión de átomos a la superficie es un fenómeno que ha llamado mucho la atención ya que influye en variadas propiedades de los materiales como la adsorción, la oxidación, corrosión, contacto eléctrico, fricción, catálisis etc. [33] Aunque las teorías fenomenológicas sólo son capaces de dar predicciones cualitativas del comportamiento de difusión a la superficie en las aleaciones, son muy útiles en la comprensión de los orígenes físicos de los procesos de separación superficial. En aleaciones bimetálicas, la difusión superficial debe disminuir la energía de Gibbs de los sistemas de aleación, por lo tanto, (1) el componente mayoritario segrega a la superficie si su calor de solución es negativo (proceso exotérmico); (2) el componente con la menor energía superficial será conducido a la superficie y (3) el componente que más disminuye las energías de deformación en el superficie segrega a la superficie cuando el tamaño de desajuste atómico es apreciable. Para el caso de la aleación CoAu, el Co presenta un tamaño atómico más pequeño que el Au; en consecuencia, el desajuste en el tamaño atómico causa un incremento en la energía de tensión, comparada con el estado de fases separadas. Por otro lado, los átomos de Au tiene una energía superficial sustancialmente inferior en sus planos (111), (100) y (110), 1.61, 1.71, y 1.79 J/m², respectivamente, que el plano (001) de Co (2,74 J/m²) que es el plano de energía superficial más baja de Co [34,35]. Estas características inducen la difusión del Au a la superficie del núcleo aleación CoAu en las NPs.

En oposición al caso de NPs depositadas a RT, una temperatura de depósito más alta induce la formación de una corteza de óxido de cobalto continua y más gruesa. La estructura química de las NPs depositada a alta temperatura se representa esquemáticamente en la figura 16(f); su estructura es característica de una nanopartícula tipo Co@Au@CoO donde el núcleo contiene cobalto (color azul), el cual está rodeado por una corteza intermedia de oro (color amarillo) que a su vez está envuelta por una corteza exterior de CoO (color gris).

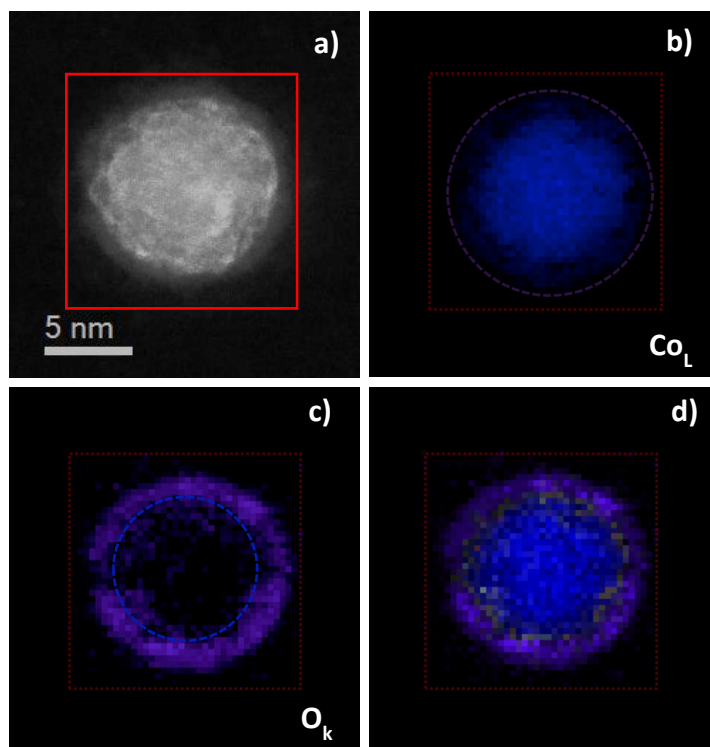


Figura 17. Mapa de distribución de elementos a partir de medidas STEM-EELS de área para Co_L y O_K . a) Imagen HAADF-STEM para una nanopartícula Co@Au depositada a 573 K. El recuadro color rojo muestra el área analizada. b,c) Señal EELS del Co_L en color azul y O_K en color morado. c) Imagen compuesta por la superposición de las imágenes a-b con el mismo contraste.

Mientras que los análisis de línea permiten tener una información a lo largo de un corte de las NPs, los análisis de área nos permiten tener una visión más general de la composición química y estructura de las NPs. La figura 17 presenta los resultados de medidas STEM-EELS de área sobre una nanopartícula de Co@Au depositada a 573 K. En la figura 17(a) se presenta la imagen HAADF-STEM de la nanopartícula y un recuadro de color rojo que señala los límites del área analizada. En las figuras 17(b-c) se muestran las señales STEM-EELS para los bordes Co_L y O_K . Para comparar las imágenes, en la figura 17(b) se ha superpuesto un círculo de color morado que representa el borde exterior de la señal del O_K ; en esta figura se observa que la señal de Co (núcleo de color azul) es

uniforme en el centro. Se debe notar que la señal disminuye conforme se acerca al límite de la nanopartícula, aunque en algunas regiones se observa una disminución repentina o pérdida de la señal de Co_L . En la figura 17(c) se muestra la señal de O_K , el círculo de color azul indica la señal de Co justo en la zona de pérdidas de señal. Se nota que el O rodea al núcleo casi en su totalidad. Al superponer las figuras 17(b,c) e igualar sus intensidades y contraste, se observa claramente el núcleo de Co está rodeado por O y un espacio entre las dos estructuras que corresponde a la corteza intermedia de Au en coherencia con la estructura presentada en la figura 16(f).

Se debe señalar que el origen del oxígeno que induce la formación de óxido de cobalto y su crecimiento con el aumento de la temperatura de depósito es desconocido. Para las NPs depositadas a TA no se espera ninguna contaminación por oxígeno hasta que las muestras se transfieren a la atmósfera. En cambio, es posible que para los depósitos realizados a mayores temperaturas, el oxígeno que forma la corteza de óxido de cobalto provenga del oxígeno residual como consecuencia de la desgasificación de las superficies calientes del sistema de vacío. Para identificar el origen del oxígeno, se fabricó y analizó una muestra de NPs de CoAu depositada a TA con el sistema de refrigeración de la zona de agregación cerrado. En esta configuración, se produce artificialmente un aumento de temperatura y la consecuente desgasificación de las paredes de la zona de agregación con un aumento del oxígeno residual. En la figura 18(b) se muestra la imagen HAADF-STEM de una nanopartícula CoAu depositada en estas condiciones. Al comparar esta NP con una NP depositada en condiciones normales (sistema de refrigeración abierto, figura 18(a)) se observa la formación de una corteza externa que rodea totalmente a la nanopartícula, en oposición a lo observado anteriormente (figura 11(a-c)).

Aunque el diámetro promedio de las NPs depositadas con el sistema de refrigeración cerrado (10.0 ± 0.9 nm) es similar al hallado con el sistema de refrigeración abierto (10.3 ± 0.7 nm), se observan cambios en la estructura interna de las NPs. El análisis estructural de las NPs muestra que el espesor de la corteza exterior tiene un promedio de 1.5 nm. En comparación con las NPs depositadas con el sistema de refrigeración abierto (0.7 nm), el espesor de esta corteza

representa un aumento del 35% en volumen. El estudio de la estructura cristalográfica de NPs depositadas con la refrigeración cerrada evidenció la presencia de los mismos planos observados en las NPs depositadas con la refrigeración abierta (figura 10(a)). En la figura 18(b) se ha podido identificar los planos (111) del CoO FCC en la corteza externa de la nanopartícula.

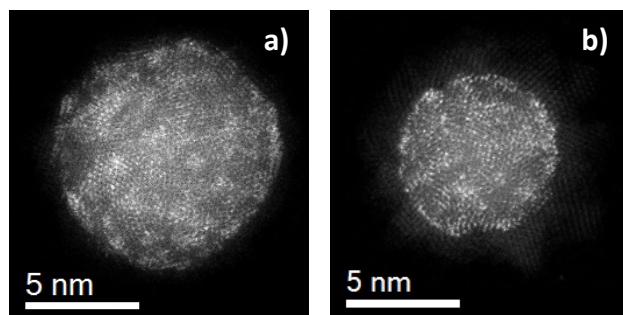


Figura 18. Imágenes HAADF-STEM para NPs CoAu depositadas a TA con el sistema de refrigeración abierto en la zona de agregación (a) y el sistema de refrigeración cerrado en la zona de agregación (b).

Se realizaron también análisis de EELS y EDX para las NPs depositadas con el sistema de refrigeración cerrado. Se comprobó que la corteza externa está formada por óxido de cobalto mientras que el núcleo está compuesto de una aleación de CoAu, aunque se observa una sutil migración del Au a la superficie del núcleo. Los análisis de EDX de área sobre diferentes NPs mostraron una composición promedio de 95% Co y 5% de Au. Estos resultados indican que la supresión de la refrigeración en la zona de agregación, induce el calentamiento de las paredes y su consecuente desgasificación, lo que produce un aumento de la presión parcial de oxígeno y una mayor oxidación de las NPs.

En esta sección, se ha estudiado la influencia de la temperatura de depósito sobre la morfología, estructura y distribución de los elementos que conforman las NPs. En la siguiente sección se presenta el estudio las propiedades magnéticas de las NPs en función de las diferentes temperaturas de depósito y de la densidad de recubrimiento.

3.4 Evolución de las propiedades magnéticas en función de la temperatura de depósito y de la densidad de NPs

Uno de los objetivos principales de ese capítulo es estudiar la evolución de las propiedades magnéticas de las NPs depositadas a diferentes temperaturas. En la sección anterior se evidenció la influencia de la temperatura sobre la estructura de las NPs. En esta sección se estudiará la influencia de la temperatura de depósito sobre las propiedades magnéticas de las NPs.

En esta sección se estudiarán cuatro casos específicos: NPs CoAu@CoO depositadas a TA y NPs Co@Au@CoO depositadas a altas temperaturas. Para ambos casos se analizarán sistemas con alta densidad (AD) y baja densidad (BD) de NPs para estudiar el efecto de interacciones entre NPs sobre las propiedades magnéticas de los sistemas. El recubrimiento elegido para los depósitos de alta densidad (3,5%) corresponde al recubrimiento crítico reportado recientemente para un conjunto de las NPs de cobalto de diámetro medio de 10 nm [15]. Por debajo de este recubrimiento crítico las NPs se distribuyen al azar y la distancia entre NPs es lo suficientemente grande para que la respuesta magnética de los sistemas sea similar al de NPs aisladas. A partir del recubrimiento crítico las interacciones entre partículas comienzan a jugar un papel importante en la respuesta magnética final del sistema.

Se debe notar que la señal magnética de este tipo de sistemas de NPs está influenciada por muchos factores, como la distribución de tamaños, el grado de oxidación, la estructura interna y el porcentaje de depósito, lo que dificulta su análisis. Además para bajos recubrimientos, el número de NPs medidas es bajo, lo que dificulta considerablemente la obtención de medidas experimentales de calidad. Para evitar en lo posible la influencia de parámetros y reducir al mínimo la influencia de otras variables externas durante el proceso de fabricación o durante el proceso de caracterización, fue necesario establecer protocolos para la fabricación y medida de las muestras que están expuestos en el capítulo 2. Además de la baja señal magnética de los sistemas de NPs que estudiaron en este trabajo doctoral, hay que recordar que la comprensión de las propiedades magnéticas no es trivial debido a que estas vienen

influenciadas por varios factores, entre los cuales: 1) el tamaño medio de las NPs (10.2 nm) está muy cerca del límite superparamagnético de NPs de Co (9 nm) [36]; 2) el cambio de estructura de FCC a HCP que induce un incremento en la anisotropía del sistema; 3) la formación de un núcleo complejo compuesto por Co que puede presentar un comportamiento FM [15]; una corteza exterior de CoO que puede presentar un comportamiento AF [37]; 4) la influencia del recubrimiento sobre las propiedades magnéticas.

En la figura 19 se muestran las curvas de magnetización FC y ZFC en función de la temperatura para NPs depositadas a TA y 773 K, para muestras con baja y alta densidad de NPs. El máximo de la curva ZFC representa la temperatura de bloqueo superparamagnético T_b a la cual se produce la transición del estado de bloqueo (estado FM) al superparamagnético. Para las NPs depositadas a TA con baja densidad, (figura 19 (a)), se observa un máximo a 57 K no muy definido, que puede ser debido a una distribución de anisotropía magnética, que se traduce en una distribución de temperaturas de bloqueo. Se debe notar que este sistema es el de más baja densidad de NPs, además presenta la capa externa de CoO más delgada e incompleta de todas las muestras fabricadas con la ICS. En el caso de los otros sistemas no se observa un máximo de temperatura en la curva ZFC. En los sistemas de AD, figura 19(b,d), la transición al estado superparamagnético puede ser desplazada a temperaturas mayores debido a la interacción entre las NPs [38]. Por otro lado, la interacción entre las NPs incrementa virtualmente el volumen FM de las NPs. En diferentes estudios se ha demostrado que la T_b aumenta con el tamaño de las NPs de Co [39,40]. Para el caso de NPs Co@Au@Co depositadas a 773 K a BD, figura 19(c), el desplazamiento de la T_b puede ser debido a un efecto de anisotropía de canje, como se estudiará más adelante en los ciclos de histéresis.

Otro parámetro importante en las curvas de magnetización ZFC/FC, es la temperatura de irreversibilidad, T_{irr} , dada por el punto donde se unen las curvas de magnetización ZFC y FC. La T_{irr} corresponde a la temperatura de bloqueo de las partículas de mayor tamaño. Para todas las medidas mostradas en la figura 19, no se observó una T_{irr} , por lo que se concluye que a TA, gran parte de las

NPs se encuentran bloqueadas, a pesar de tener tamaños cercanos al límite superparamagnético, un 5% de oro y una estructura policristalina.

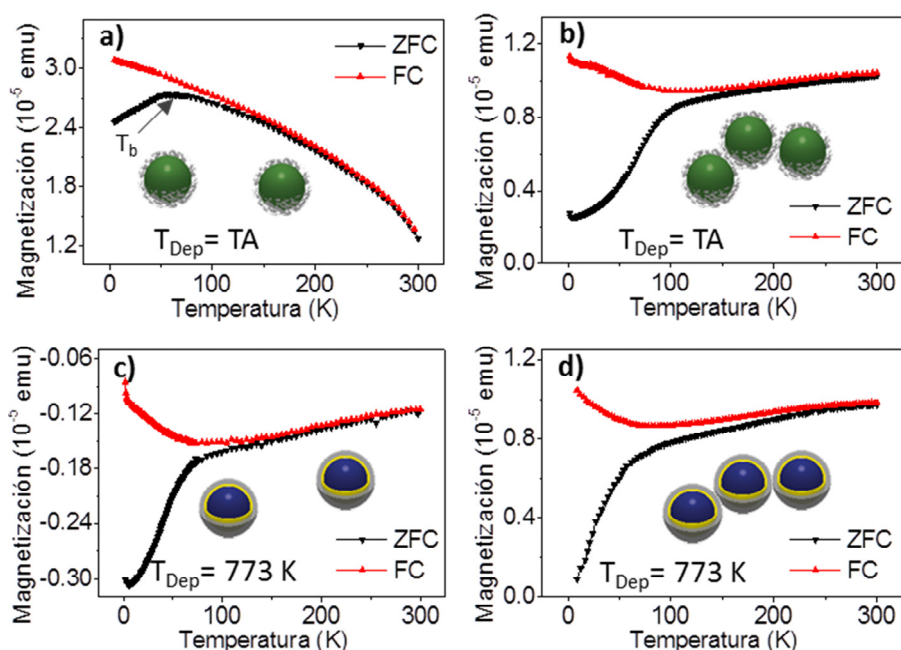


Figura 19. Curvas de magnetización ZFC y FC en función de la temperatura para NPs depositadas a TA (a,b) y 773 K (c,d). Las curvas (a) y (c) corresponden a los depósitos de baja densidad (BD), mientras que las curvas (b-d) corresponden a los depósitos de alta densidad (AD).

El estado bloqueado ferromagnético de las NPs aparece claramente en la figura 20 donde se muestran los ciclos de histéresis medidos a 300 K de NPs depositadas a TA y 773 K, para baja y alta densidad de NPs. La apertura de los ciclos de histéresis con unos campos coercitivos que varían entre 14 Oe y 60 Oe evidencia un comportamiento ferromagnético de los sistemas a 300 K. En la figura 20(a) se observa que para una baja densidad de NPs depositadas a 773 K, el campo H_c de NPs es menor que el presentado en NPs depositadas a TA. Esta disminución de H_c se puede explicar por la oxidación del núcleo con el depósito a 773 K (cf. sección anterior) [41]. La oxidación del núcleo tiene como consecuencia la

disminución del volumen ferromagnético en un 49% (el núcleo ve su diámetro disminuir de 10 nm a 8 nm en promedio) que se traduce por una reducción del H_c . Como hemos visto en la sección anterior, el depósito a 773 K también induce al cambio de estructura FCC a HCP. Este cambio de estructura está acompañado de un aumento en la constante de anisotropía que a su vez debería traducirse por un aumento del H_c . Sin embargo este efecto no se puede apreciar porque está superpuesto a una reducción del H_c debida a la oxidación del núcleo que es más importante.

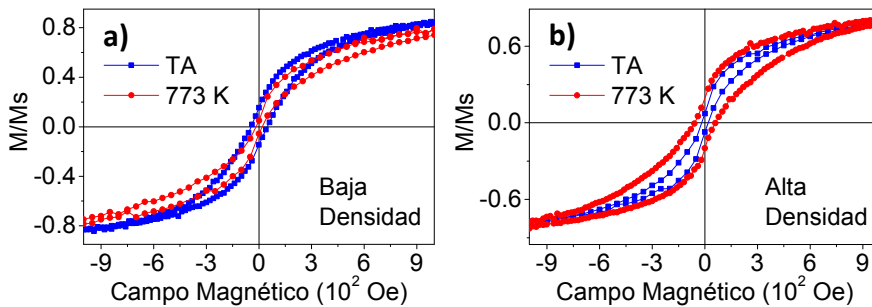


Figura 20. Ciclos de histéresis para NPs depositadas a TA (línea roja) y 773 K (línea negra) para baja densidad (a) y alta densidad de NPs (b).

En la figura 21 presentamos la evolución del H_c en función de la temperatura y la densidad de NPs. El H_c se relaciona con la constante de anisotropía K y la magnetización de saturación M_s ($H_c \approx K/M_s$). El aumento inicial del H_c puede ser atribuido al incremento de la fase de Co HCP que tiene una constante de anisotropía mayor ($K_{Co_{hcp}} = 4.5 \times 10^6$ erg/cm³) que la fase FCC del Co ($K_{Co_{fcc}} = 2.5 \times 10^6$ erg/cm³) [12,28,42]. El aumento del H_c también es asociado al incremento del efecto de EB en las NPs [41] que se estudiará más adelante. El H_c alcanza un máximo alrededor de 600-650 K para ambas densidades de NPs. El incremento de la oxidación en las NPs con la temperatura de depósito reduce el volumen FM ocasionando la disminución del H_c [43]. Se observa que el H_c es mayor para los depósitos de AD en comparación con los de BD a altas temperaturas esto puede ser el resultado de la interacción de las NPs [15,44]. Para los depósitos a altas temperaturas y BD se nota que el H_c no cambia,

esto se debe a la corteza intermedia de Au que se ha formado impidiendo la oxidación del núcleo FM de Co.

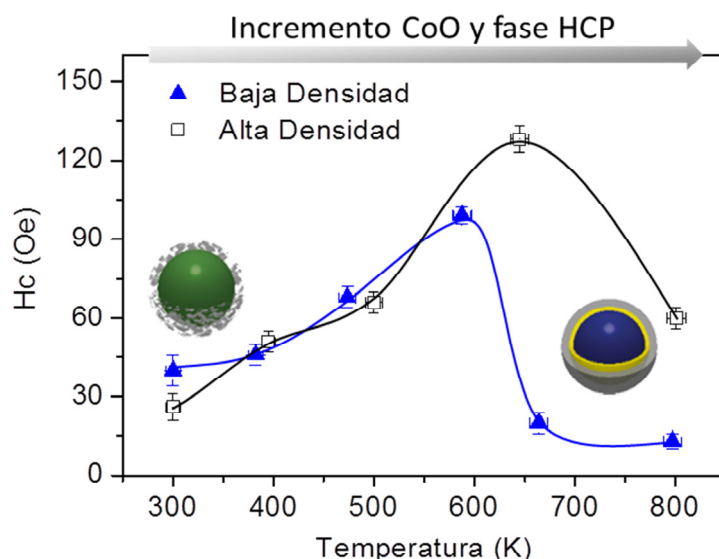


Figura 21. Evolución del campo coercitivo (H_c) a TA en función de la temperatura de depósito para baja densidad (BD) y alta densidad (AD) de NPs.

Los ciclos de histéresis FC y ZFC, normalizados a la magnetización de saturación y medidos a 10 K para NPs CoAu@CoO (depositadas a RT) y NPs Co@Au@CoO (depositadas a 773 K) se muestran en la figura 22. Las figuras 22(a) y (c) corresponden a una baja densidad (BD) de NPs (0.9% de una monocapa de nanopartículas) y las figuras 23(b) y (d) a una alta densidad (AD) de NPs (3.5% de una monocapa de nanopartículas). En ambos casos, y en general para todos los depósitos, las NPs presentan un comportamiento ferromagnético. La mayoría de los ciclos de histéresis FC de la figura 22 muestran un claro desplazamiento del centro de la curva de histéresis evidenciando la presencia de un efecto de anisotropía de canje (efecto de Exchange Bias, EB) [13].

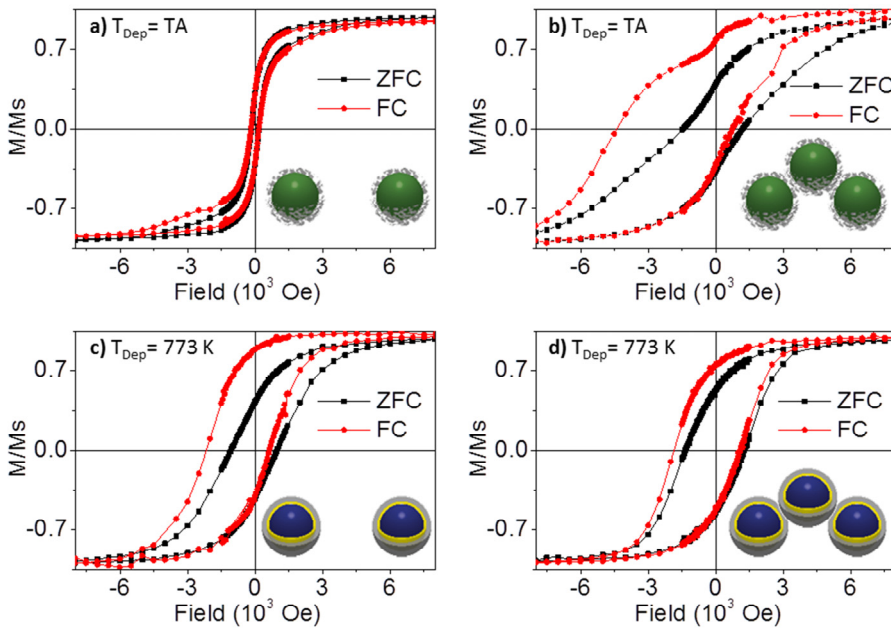


Figura 22. Ciclos de histéresis FC y ZFC medidos a 10 K para NPs depositados a TA (a-b) y 773 K (c-d). Los ciclos de histéresis de (a) y (c) corresponden a los depósitos de baja densidad (BD), mientras que los ciclos de histéresis de las figuras (b-d) corresponden a los depósitos de alta densidad (AD).

El EB es una clara evidencia de que los núcleos ferromagnéticos (FM) interactúan con un material antiferromagnético (AF) que muy probablemente es el óxido de cobalto cuya presencia se ha demostrado en la sección anterior. Para el caso de los depósitos de BD a TA se observa que el EB es cercano a cero (figura 22(a)), probablemente debido a la pequeña cantidad de óxido de cobalto AF que rodea el núcleo FM [41,45,46]. En ese caso, los volúmenes de AF y FM no cumplen las condiciones para producir el efecto EB [13,47]. Como se ha mostrado y discutido previamente (figuras 11 y 16), el volumen de óxido de cobalto aumenta con la temperatura de depósito (en un 50% comparando las NPs depositados a TA y 573 K). Este aumento del volumen AF permite el desarrollo del efecto EB observado en la figura 22(c). Un comportamiento similar del efecto EB ha sido estudiado en NPs de Co oxidadas progresivamente [41,48]. Los autores reportaron el aumento del EB y H_c con la oxidación de las NPs hasta el 50% de su

volumen, con una oxidación mayor se reportó una caída del EB y H_c , este comportamiento es similar al mostrado en la figura 21.

Para los depósitos de alta densidad (figuras 22(b) y (d)), el comportamiento magnético presenta algunas diferencias en comparación con los depósitos de baja densidad. Mientras que los depósitos de baja densidad permiten la observación de las propiedades magnéticas de NPs individuales, se espera que los depósitos de alta densidad se comporten como un conjunto de NPs en interacción. Una distancia más corta entre las NPs conduce a la interacción del óxido de cobalto con los vecinos más próximos lo que inducen un aumento artificial del volumen AF. Los ciclos de histéresis de la figura 22(b) indican que el aumento del volumen AF permite la aparición del EB [44]. El aumento del EB debido al incremento de la densidad de las NPs ya se ha estudiado y el fenómeno fue explicado como el resultado de una interacción fuerte entre las NPs que se ve favorecida por una distancia más corta entre estas [44,49]. La forma de la curva de histéresis FC (histéresis doble) de la figura 22(b) puede atribuirse a la coexistencia del EB y del llamado EB positivo (EBP) [47,50]. El EB se caracteriza por el desplazamiento del ciclo de histéresis en dirección opuesta a la del campo de enfriamiento (H_{CF}). Por otro lado, el EBP desplaza el ciclo de histéresis en la misma dirección del H_{CF} . El EBP es un fenómeno pocas veces observado y se atribuye al acoplamiento antiparalelo entre los espines (interacción AF) de la intercara FM-AF [51]. La coexistencia del EB y EBP es causado por la formación de dos dominios en la cara AF, uno produce EB y el otro EBP [50]. En el caso de las NPs Co@Au@CoO depositadas a 773 K (figura 22(c) y (d)) los ciclos de histéresis son similares para depósitos de baja y alta densidad exhibiendo un solo ciclo de histéresis. El incremento del volumen de óxido de cobalto AF con la temperatura de depósito origina un solo dominio AF por lo que ninguna histéresis doble es observada [47,52].

La magnitud del EB depende de varios factores tales como la rugosidad en la intercara, características de las capas FM-AFM involucradas, la estructura de los espines en la intercara, etc [51,53,54]. En la figura 23 se muestra la evolución del EB en función de la temperatura de depósito para bajas y altas densidades de NPs. En el caso de depósitos de baja densidad, a TA la magnitud del EB es

cercana a cero debido a que la capa de óxido de cobalto es incompleta y demasiado delgada. Al aumentar la temperatura de depósito se induce la formación de una capa de óxido de cobalto más gruesa y homogénea que favorece la aparición del EB hasta que la formación de la corteza intermedia de oro interfiere parcialmente con el acoplamiento AF-FM y por lo tanto, reduce la magnitud EB. Se debe tener en cuenta que la magnitud del EB se estabiliza en torno de la temperatura de depósito de 500 K, tanto en depósitos de BD y AD. Se deduce que a esta temperatura se alcanza un equilibrio entre la formación de la corteza exterior de óxido de cobalto AF, la corteza intermedia de Au, y el núcleo FM de Co, como se observó en el análisis de TEM en la figura 16. Por lo tanto, la evolución tanto de EB y del H_c se puede explicar con dos mecanismos complementarios: uno que sólo aparece cuando el óxido de cobalto ha rodeado completamente el núcleo ferromagnético y una interacción cuando se aumenta la densidad de las NPs.

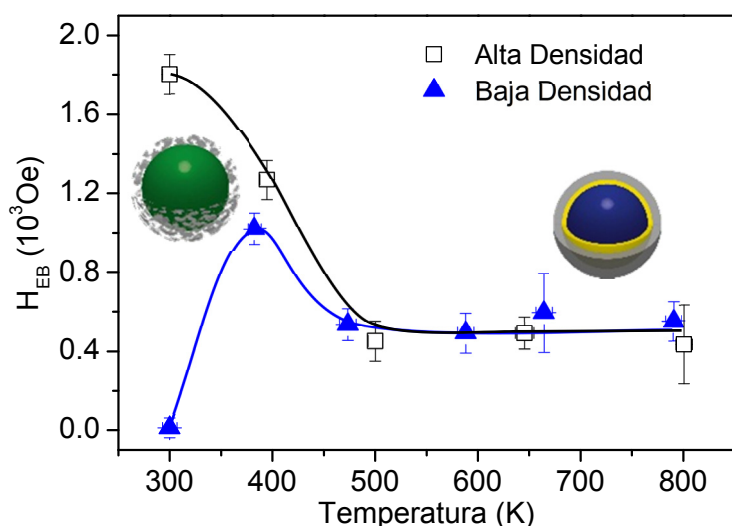


Figura 23. Evolución del EB en función de la temperatura de depósito para bajas y altas densidades de NPs.

Estos efectos se ilustran en la figura 24, donde se muestra una nanopartícula CoAu@CoO depositada a TA, figura 24(a), con el núcleo FM de CoAu rodeado de una capa incompleta AF de CoO . Al incrementar la temperatura de depósito, se induce la difusión del Au

a la superficie del núcleo, formando una estructura Co@Au@CoO , figura 24(b), con núcleo FM de Co, rodeado de una corteza intermedia Au y en el exterior una capa completa de CoO AF.

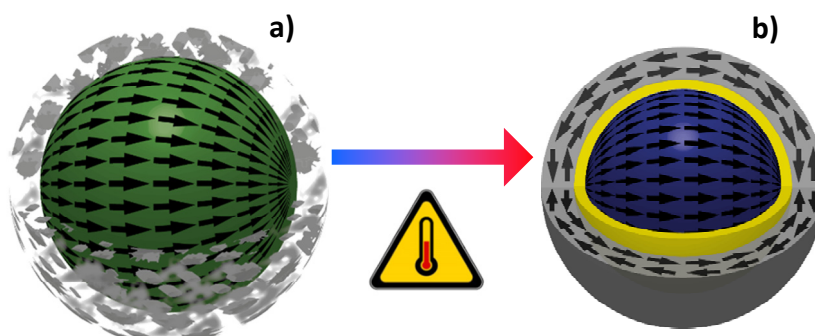


Figura 24. Ilustración de (a) NPs CoAu@CoO depositadas a TA y (b) NPs Co@Au@CoAu depositadas a mayores temperaturas.

Para analizar el efecto de la oxidación de las NPs sin la formación de la corteza intermedia de Au, se realizaron dos muestras de NPs CoAu@CoO depositada a TA a baja densidad, con un flujo de aire de 0.1 sccm en dos posiciones del sistema de fabricación de NPs. La primera muestra se fabricó con un flujo en la cámara de depósito (CD), donde se halla el sustrato de Si y el horno. Para la segunda muestra se introdujo el flujo de oxígeno en la zona de agregación de la ICS. En la figura 25(a) se muestran los ciclos de histéresis medidos a 300 K para NPs depositadas a TA sin flujo y flujos en la CD e ICS. Se observa que las NPs con flujo en la ICS, tienen un comportamiento superparamagnético mientras que las NPs con flujo en la CD presentan un comportamiento FM con un H_c inferior al de las NPs fabricadas sin flujo. La disminución del valor del H_c es debido al efecto de oxidación que produce la reducción del volumen FM. Aunque para ambas muestras el flujo de aire era el mismo (0.1 sccm) la oxidación se produce en distintos estados de formación de las NPs, lo que produce una oxidación distinta.

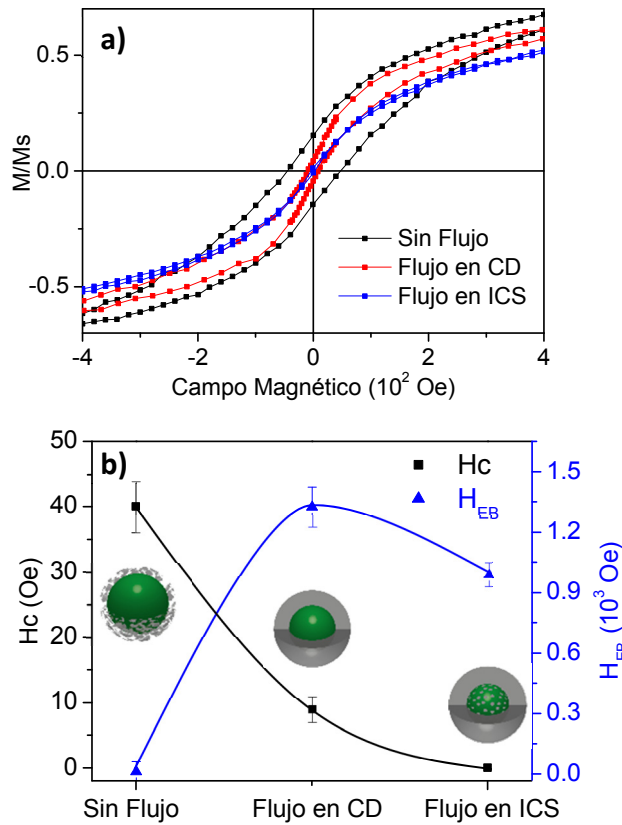


Figura 25. a) Ciclos de histéresis medidos a 300 K para NPs CoAu@CoO depositadas a TA sin flujo, con flujo en la cámara de depósitos (CD) y en la zona de agregación (ICS). b) Evolución del H_c y H_{EB} en función del flujo.

El ciclo superparamagnético de las NPs crecidas con flujo en la ICS y presentado en la figura 25(a) puede ser ajustado por la función de Langevin:

$$\frac{M}{M_s} = \text{Coth}\left(\frac{\mu H}{K_B T}\right) - \frac{K_B T}{\mu H} = L\left(\frac{\mu H}{K_B T}\right)$$

En que L es la función de Langevin, M es la magnetización de la muestra, M_s la magnetización de saturación (para el Co, $M_s \approx 1422 \text{ emu/cm}^3$), H es el campo magnético aplicado, μ es el momento magnético de una partícula individual y K_B es la constante de

Boltzmann. Con el ajuste de la función Langevin se puede calcular el diámetro de las partículas, empleando la expresión $\mu = \left(\frac{\pi}{6}\right) d^3 M_s$ donde d es el diámetro medio de las NPs [55,56]. Se obtiene que las NPs con fuga en la ICS tienen un diámetro medio de 5.5 nm. Esto demuestra que el volumen FM es inferior al volumen total de las NPs (10 nm) e indica que las NPs están oxidadas en un 88% de su volumen total. Como se indicó en el capítulo 2, la formación de las NPs se realiza en la zona de agregación de la ICS. Al introducir un flujo de oxígeno en esta zona, parte del cobalto que se agrega para formar las NPs se oxida, resultando en NPs parcialmente oxidadas. Por otra parte, la superficie de las NPs se oxidará durante la transferencia entre la ICS y el SQUID lo que inducirá aún más la reducción de volumen FM. En el caso del flujo en la cámara de depósito, el proceso de oxidación es diferente ya que las NPs llegan a esta zona ya formadas con un núcleo de CoAu. Como consecuencia, el proceso de oxidación es únicamente superficial resultando en un valor de H_c mayor al caso del flujo de oxígeno en la ICS. En la figura 25(b) se muestra la disminución de H_c para cada caso.

Además de estas medidas, se realizaron ciclos de histéresis a 10 k en FC y ZFC para estudiar el EB. En la figura 25(b) se muestra la evolución del EB para los diferentes casos. Se observa que el EB es bajo para las NP depositadas sin flujo de oxígeno, como se discutió anteriormente. El mayor valor de EB se obtiene en el caso del flujo en la cámara de depósito lo que sugiere que en este caso se ha formado una intercara FM/AF con mejores condiciones para generar el EB [12][48]. Con la fuga de aire en la ICS el volumen FM del núcleo disminuye un 80%, lo que induce una disminución del EB [41]. Estudios de la oxidación de NPs de Co mostraron que una oxidación del 50% produce un EB máximo y al aumentar el grado de oxidación el EB disminuye hasta un valor nulo con la oxidación total de las NPs [41]. Aunque no se realizaron medidas de TEM de estas muestras se espera que su estructura sea la misma que las presentadas en la figura 18(b). En la figura 25(b) se ilustran las NPs para los diferentes casos en base a los resultados de las medidas de las propiedades magnéticas.

3.5 Conclusiones

Se ha presentado el estudio de la morfología, estructura, química, y propiedades magnéticas de NPs compuestas de CoAu fabricadas con un sistema ICS. Se ha demostrado que la temperatura de depósito tiene un efecto drástico sobre la estructura y las propiedades de los sistemas de NPs. Al aumentar la temperatura, el coeficiente de adherencia de las NPs sobre sustratos de silicio aumenta. Además se ha observado que las NPs sufren un cambio progresivo de su estructura cristalina de FCC a HCP. Se ha observado la formación de una corteza de óxido de cobalto para todas las temperaturas de depósito y que se define mejor a altas temperaturas. Estas modificaciones químicas y estructurales inducidas por el cambio de temperatura de depósito tienen un gran impacto sobre las propiedades magnéticas de las NPs. Para los depósitos de baja densidad, el EB es prácticamente nulo, mientras que para los depósitos de mayor densidad, la interacción entre las cortezas AF de NPs vecinas permite la aparición del EB. La difusión de átomos de Au conduce a la formación de una corteza intermedia de Au que protege el núcleo de Co de la oxidación y reduce el acoplamiento FM/AF, conduciendo a una disminución del EB. Se ha mostrado que la formación de esta capa intermedia de Au es completa a una temperatura umbral de 500 K, donde se estabiliza el EB. En resumen, se ha demostrado que la difusión inducida por la temperatura se puede utilizar en la nanoescala para modificar las propiedades estructurales y magnéticas de las NPs de aleación CoAu.

Bibliografía

- [1] G. Schmid, ed., Nanoparticles: From Theory to Application, 1st ed., Wiley-VCH, p. 444, 2004.
- [2] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, M. El-Sayed, "Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes", Chemical Reviews, vol. 105, no. 4, pp. 1025–1102, 2005.

- [3] C. Binns, "Nanoclusters deposited on surfaces", *Surface Science Reports*, vol. 44, no. 1-2, pp. 1–49, 2001.
- [4] A. Lu, E. L. Salabas, F. Schüth, "Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application", *Angewandte Chemie (International Ed. in English)*, vol. 46, no. 8, pp. 1222–44, 2007.
- [5] G. Cheng, A. R. Hight Walker, "Synthesis and characterization of cobalt/gold bimetallic nanoparticles", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 311, no. 1, pp. 31–35, 2007.
- [6] R. Ferrando, J. Jellinek, R. L. Johnston, "Nanoalloys: From Theory to Applications of Alloy Clusters and Nanoparticles", *Chemical Reviews*, vol. 108, no. 3, pp. 845–910, 2008.
- [7] V. Skumryev, S. Stoyanov, Y. Zhang, G. Hadjipanayis, D. Givord, J. Nogues, "Beating the superparamagnetic limit with exchange bias", *Nature*, vol. 423, pp. 850–853, 2003.
- [8] Y. Xu, J. Wang, "Magnetic Properties of Heterostructured Co–Au Nanoparticles Direct-Synthesized From Gas Phase", *IEEE Transactions on Magnetics*, vol. 43, no. 6, pp. 3109–3111, 2007.
- [9] Y. Bao, H. Calderon, K. M. Krishnan, "Synthesis and Characterization of Magnetic-Optical Co-Au Core-Shell Nanoparticles", *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, no. 5, pp. 1941–1944, 2007.
- [10] R. Ghosh Chaudhuri, S. Paria, "Core/shell nanoparticles: classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications", *Chemical Reviews*, vol. 112, no. 4, pp. 2373–433, 2012.
- [11] C. Xu, S. Sun, "New forms of superparamagnetic nanoparticles for biomedical applications", *Advanced Drug Delivery Reviews*, vol. 65, no. 5, pp. 732–43, 2013.
- [12] D. Peng, K. Sumiyama, T. Hihara, S. Yamamuro, T. Konno, "Magnetic properties of monodispersed Co/CoO clusters", *Physical Review B*, vol. 61, no. 4, pp. 3103–3109, 2000.

- [13] J. Nogués, I. K. Schuller, "Exchange bias", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 192, no. 2, pp. 203–232, 1999.
- [14] D. M. Mott, D. T. N. Anh, P. Singh, C. Shankar, S. Maenosono, "Electronic transfer as a route to increase the chemical stability in gold and silver core-shell nanoparticles", *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 185-186, pp. 14–33, 2012.
- [15] M. Ruano, M. Díaz, L. Martínez, E. Navarro, E. Román, M. García-Hernandez, et al., "Matrix and interaction effects on the magnetic properties of Co nanoparticles embedded in gold and vanadium", *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 15, no. 1, pp. 316–29, 2013.
- [16] D. Kechrakos, K. N. Trohidou, "Monte Carlo study of the magnetic behavior of self-assembled nanoparticles", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 295, no. 2, pp. 177–179, 2005.
- [17] Y. J. Zhang, "Comparing the interparticle coupling effect on sensitivities of silver and gold nanoparticles", *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 113, no. 8, pp. 578–581, 2012.
- [18] Y. Matsumoto, A. Jasanoff, "T2 relaxation induced by clusters of superparamagnetic nanoparticles: Monte Carlo simulations", *Magnetic Resonance Imaging*, vol. 26, no. 7, pp. 994–8, 2008.
- [19] D. Kechrakos, K. N. Trohidou, "Magnetic properties of self-assembled interacting nanoparticles", *Applied Physics Letters*, vol. 81, no. 24, pp. 4574, 2002.
- [20] K. Trohidou, M. Vasilakaki, "Magnetic Behaviour of Core / Shell Nanoparticle Assemblies: Interparticle Interactions Effects", *Acta Physica Polonica A*, vol. 117, no. 2, pp. 374–378, 2010.
- [21] K. O'grady, A. Bradbury, "Particle size analysis in ferrofluids", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 39, no. 1-2, pp. 91–94, 1983.

- [22] L. Martínez, M. Tello, M. Díaz, E. Román, R. Garcia, Y. Huttel, "Aspect-ratio and lateral-resolution enhancement in force microscopy by attaching nanoclusters generated by an ion cluster source at the end of a silicon tip", *Review of Scientific Instruments*, vol. 82, no. 2, pp. 023710, 2011.
- [23] K. Nakagawa, S. Yamaguchi, N. Sugii, Y. Shiraki, "Reverse temperature dependence of Sb sticking on Si(100) surfaces", *Materials Science and Engineering: B*, vol. 89, no. 1-3, pp. 238–240, 2002.
- [24] G. Palasantzas, T. Vystavel, S. Koch, J. T. M. De Hosson, "Coalescence aspects of cobalt nanoparticles during in situ high-temperature annealing", *Journal of Applied Physics*, vol. 99, no. 2, pp. 024307, 2006.
- [25] D. L. Peng, T. J. Konno, K. Wakoh, T. Hihara, K. Sumiyama, "Co cluster coalescence behavior observed by electrical conduction and transmission electron microscopy", *Applied Physics Letters*, vol. 78, no. 11, pp. 1535, 2001.
- [26] O. Kitakami, H. Sato, Y. Shimada, F. Sato, M. Tanaka, "Size effect on the crystal phase of cobalt fine particles", *Physical Review B*, vol. 56, no. 21, pp. 849–854, 1997.
- [27] S. Ram, "Allotropic phase transformations in HCP, FCC and BCC metastable structures in Co-nanoparticles", *Materials Science and Engineering: A*, vol. 304-306, pp. 923–927, 2001.
- [28] H. Sato, O. Kitakami, T. Sakurai, Y. Shimada, Y. Otani, K. Fukamichi, "Structure and magnetism of hcp-Co fine particles", *Journal of Applied Physics*, vol. 81, no. 4, pp. 1558–1862, 1997.
- [29] A. Mayoral, F. L. Deepak, R. Esparza, G. Casillas, C. Magen, E. Perez-Tijerina, et al., "On the structure of bimetallic noble metal nanoparticles as revealed by aberration corrected scanning transmission electron microscopy (STEM)", *Micron*, vol. 43, no. 4, pp. 557–564, 2012.
- [30] Z. Wang, J. Yin, Y. Jiang, "EELS analysis of cation valence states and oxygen vacancies in magnetic oxides", *Micron (Oxford, England : 1993)*, vol. 31, no. 5, pp. 571–80, 2000.

- [31] D. Pearson, C. Ahn, B. Fultz, "White lines and d-electron occupancies for the 3d and 4d transition metals", *Physical Review B*, vol. 47, no. 14, pp. 8471–8478, 1993.
- [32] H. Okamoto, T. B. Massalski, T. Nishizawa, M. Hasebe, "The Au-Co (Gold-Cobalt) system", *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, vol. 6, no. 5, pp. 449–545, 1985.
- [33] G. Wang, M. Vanhove, P. Ross, M. Baskes, "Quantitative prediction of surface segregation in bimetallic Pt–M alloy nanoparticles (M=Ni,Re,Mo)", *Progress in Surface Science*, vol. 79, no. 1, pp. 28–45, 2005.
- [34] Y. Xu, J. Wang, "Direct Gas-Phase Synthesis of Heterostructured Nanoparticles through Phase Separation and Surface Segregation", *Advanced Materials*, vol. 20, no. 5, pp. 994–999, 2008.
- [35] H. L. Skriver, N. M. Rosengaard, "Surface energy and work function of elemental metals", *Physical Review B*, vol. 46, no. 11, pp. 7157–7168, 1992.
- [36] J. De Toro, J. Andrés, J. González, P. Muñiz, J. Riveiro, "The oxidation of metal-capped Co cluster films under ambient conditions", *Nanotechnology*, vol. 20, no. 8, pp. 085710, 2009.
- [37] H. Shi, X. He, "Large-scale synthesis and magnetic properties of cubic CoO nanoparticles", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 73, no. 5, pp. 646–650, 2012.
- [38] D. Kechrakos, K. N. Trohidou, "Monte Carlo study of the magnetic behavior of self-assembled nanoparticles", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 295, no. 2, pp. 177–179, 2005.
- [39] L. T. Lu, L. D. Tung, I. Robinson, D. Ung, B. Tan, J. Long, et al., "Size and shape control for water-soluble magnetic cobalt nanoparticles using polymer ligands", *Journal of Materials Chemistry*, vol. 18, no. 21, pp. 2453, 2008.
- [40] S. P. Gubin, Y. A. Koksharov, "Preparation, Structure, and Properties of Magnetic Materials Based on Co-Containing Nanoparticles", *Inorganic Materials*, vol. 38, no. 11, pp. 1085–1099, 2002.

- [41] M. Kovylyna, M. G. del Muro, Z. Konstantinović, M. Varela, O. Iglesias, A. Labarta, et al., "Controlling exchange bias in Co-CoOx nanoparticles by oxygen content", *Nanotechnology*, vol. 20, no. 17, pp. 175702, 2009.
- [42] H. T. Yang, Y. K. Su, C. M. Shen, T. Z. Yang, H. J. Gao, "Synthesis and magnetic properties of ϵ -cobalt nanoparticles", *Surface and Interface Analysis*, vol. 36, no. 2, pp. 155–160, 2004.
- [43] K. D. Bakoglidis, K. Simeonidis, D. Sakellari, G. Stefanou, M. Angelakeris, "Size-Dependent Mechanisms in AC Magnetic Hyperthermia Response of Iron-Oxide Nanoparticles", *IEEE Transactions on Magnetics*, vol. 48, no. 4, pp. 1320–1323, 2012.
- [44] C. Portemont, R. Morel, A. Brenac, L. Notin, "Exchange bias between cobalt clusters and oxide thin films", *Journal of Applied Physics*, vol. 100, no. 3, pp. 033907, 2006.
- [45] R. Jungblut, R. Coehoorn, M. T. Johnson, J. aan de Stegge, A. Reinders, "Orientational dependence of the exchange biasing in molecular-beam-epitaxy-grown Ni₈₀Fe₂₀/Fe₅₀Mn₅₀ bilayers (invited)", *Journal of Applied Physics*, vol. 75, no. 10, pp. 6659–6664, 1994.
- [46] M. Ali, P. Adie, C. H. Marrows, D. Greig, B. J. Hickey, R. L. Stamps, "Exchange bias using a spin glass", *Nature Materials*, vol. 6, no. 1, pp. 70–75, 2007.
- [47] N. T. Nam, N. Phu Thuy, N. Anh Tuan, N. Nguyen Phuoc, T. Suzuki, "Giant exchange bias in MnPd/Co bilayers", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 315, no. 2, pp. 82–88, 2007.
- [48] R. Morel, A. Brenac, C. Portemont, "Exchange bias and coercivity in oxygen-exposed cobalt clusters", *Journal of Applied Physics*, vol. 95, no. 7, pp. 3757–3760, 2004.
- [49] J. Nogués, V. Skumryev, J. Sort, S. Stoyanov, D. Givord, "Shell-Driven Magnetic Stability in Core-Shell Nanoparticles", *Physical Review Letters*, vol. 97, no. 15, pp. 157203, 2006.
- [50] N. N. Phuoc, N. Phu Thuy, N. Anh Tuan, L. Thanh Hung, N. Trung Thanh, N. Thanh Nam, "Coexistence of positive and

- negative exchange bias in CrMn/Co bilayers", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 298, no. 1, pp. 43–47, 2006.
- [51] J. Nogués, D. Lederman, T. Moran, I. Schuller, "Positive exchange bias in FeF₂-Fe bilayers.", *Physical Review Letters*, vol. 76, no. 24, pp. 4624–4627, 1996.
- [52] N. P. Thuy, N. A. Tuan, N. N. Phuoc, N. T. Nam, T. D. Hien, N. H. Hai, "The exchange bias in MnPd/Co_{1-x}Fe_x bilayers", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 304, no. 1, pp. 41–45, 2006.
- [53] J. Nogués, J. Sort, V. Langlais, V. Skumryev, S. Suriñach, J. S. Muñoz, et al., "Exchange bias in nanostructures", *Physics Reports*, vol. 422, no. 3, pp. 65–117, 2005.
- [54] J. Nogués, L. Morellon, C. Leighton, M. Ibarra, I. Schuller, "Antiferromagnetic spin flop and exchange bias", *Physical Review B*, vol. 61, no. 10, pp. R6455–R6458, 2000.
- [55] A. L. Brandl, J. C. Denardin, L. Socolovsky, M. Knobel, P. Allia, "Study of anhysteretic magnetization loops of Co_{0.35}(SiO₂)_{0.65} granular film", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 272–276, pp. 1526–1527, 2004.
- [56] M. Knobel, W. C. Nunes, L. M. Socolovsky, E. De Biasi., J. M. Vargas, J. C. Denardin, "Superparamagnetism and Other Magnetic Features in Granular Materials: A Review on Ideal and Real Systems", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 8, no. 6, pp. 1880–1885, 2008.

CAPÍTULO 4

Fabricación de NPs por
LECBD

4.1 Introducción

Al igual que las características de las partículas (tamaño, forma, estructura), influyen en sus propiedades, estas pueden ser controladas por la naturaleza de la matriz (aislante, conductora, magnética, porosa, etc.) en las que NPs se encuentren inmersas y la distancia media entre partículas. Un ejemplo de ello es el caso de la magnetorresistencia gigante en sistemas granulares, donde los efectos pueden ser controlados por la densidad de las NPs ferromagnéticas y la naturaleza electrónica de la matriz (metálica o aislante) [1]. Además, una forma de limitar los efectos de difusión y coalescencia, responsables de los cambios en las propiedades de las NPs, consiste en producir películas de NPs aisladas embebidas en matrices.

Las NPs magnéticas embebidas en matrices han atraído un especial interés debido a que las matrices influyen en el momento magnético efectivo [2,3] y la temperatura de bloqueo superparamagnético. Este tipo de sistemas son interesantes para aplicaciones biomédicas y de almacenamiento de datos [3,4]. Para la fabricación de estos sistemas en forma de películas delgadas se suele emplear técnicas de co-deposito. Este método de fabricación puede presentar inconvenientes, en particular en sistemas preparados por precipitación, en que el tamaño medio de partícula y la distribución son dependientes de la concentración. En el sistema LECBD [5,6], empleado para la fabricación de NPs en este capítulo, se puede controlar los parámetros de crecimiento con el tipo de láser, la intensidad del pulso, la presión del gas, los tamaños y geometrías de la cámara de nucleación y de boquilla. En este sistema, el tamaño medio de las NPs sólo depende de la configuración de los parámetros de crecimiento y es independiente de la concentración de las NPs en la matriz.

El alto número de átomos situados en la superficie de las NPs las convierte en sistemas muy sensibles al medio que las rodea. Por esta razón, la principal función de una matriz es de controlar la interacción de las NPs con su entorno. Las NPs compuestas de

cobalto se caracterizan por su fácil oxidación al aire [7]. Este proceso de oxidación se ha estudiado ampliamente debido al cambio drástico de las propiedades físico-químicas del sistema. La oxidación de las superficies de metal es de importancia fundamental en los dispositivos funcionales o mecánicos que están en contacto con ambientes oxidantes. Estos incluyen estructuras de sensores de nanocables, electrodos, pilas de combustible, NPs con actividad catalítica y los implantes biomecánicos. En la actualidad los procesos de oxidación en la escala atómica son muy estudiados, sin embargo, las propiedades termodinámicas y cinéticas dependen del tamaño y estructura del sistema, esto hace que su estudio sea complejo [8].

El estudio del cobalto y sus óxidos es de importancia ya que son componentes críticos en muchas áreas tecnológicas, entre ellas la espintrónica, [9,10] baterías de Li-ion [11] y catálisis [12]. Estudios de la oxidación de cobalto monocristalino y policristalino en superficies expuestas a oxígeno molecular en condiciones de alto vacío indicaron que el proceso de oxidación depende fundamentalmente de la temperatura y disponibilidad de oxígeno. A temperaturas altas el óxido Co_3O_4 se forma directamente, mientras que a temperatura ambiente se forma inicialmente el óxido CoO y con exposiciones mayores de oxígeno se forma el Co_3O_4 (en un proceso de dos pasos) [13].

Además de exhibir procesos de oxidación, las NPs bimetálicas pueden presentar evoluciones estructurales que juegan un papel clave en la fabricación de nanomateriales con propiedades interesantes. La diferencia de energías de superficie entre elementos conduce a la segregación atómica durante los procesos termodinámicos. En otras palabras, la superficie se vería afectada por la segregación de átomos, fenómeno producido por los cambios de temperatura del material. Además la ruptura de la simetría en las superficies y las intercaras introduce términos de energía y entropía adicionales en la energía libre de los materiales a nanoescala [14].

En este capítulo se presenta el estudio de las propiedades morfológicas, estructurales y magnéticas de NPs de CoAu embebidas en matrices no magnéticas en condiciones de ultra alto vacío. Las muestras fueron fabricadas con el sistema LECBD (cf. capítulo 2). Se fabricaron películas de NPs de CoAu embebidas en matrices de C y

LiF. Las matrices empleadas fueron lo suficientemente transparentes a los electrones para permitir medidas por TEM. El análisis de los espectros de XPS revelaron la ausencia de reacción entre las NPs y las matrices. Se fabricaron también muestras de NPs de CoAu sin matriz, con el fin de comparar el efecto de las matrices en las propiedades estructurales y magnéticas de las NPs. Los análisis estructurales mostraron que las NPs presentan una estructura tipo núcleo@corteza. Se observó que el núcleo de las NPs variaba en función de la matriz empleada. El análisis químico y magnético determinó la variación del porcentaje de óxido del cobalto y temperatura de bloqueo de las NPs para cada matriz empleada. Los cambios morfológicos, químicos y magnéticos fueron relacionados con cada matriz. Para estudiar la estabilidad de las NPs, se realizó un recocido de las NPs embebidas en C. El recocido ocasionó un cambio de estructura de HCP a FCC y la difusión del oro hacia el exterior de la NPs formando una estructura núcleo@corteza de composición inversa a la inicial. Esta transformación estructural indujo un cambio de la anisotropía magnética del sistema.

Procedimiento experimental

Las NPs fueron fabricadas por la condensación de un plasma generado por vaporización láser de una varilla metálica de $\text{Co}_{50}\text{Au}_{50}$, con un porcentaje de pureza de 99.95%. Se fabricaron varios tipos de muestras: NPs no embebidas en ninguna matriz y NPs embebidas en matrices de C y LiF. La concentración de las NPs en las matrices no excedió el 10% para limitar las interacciones entre NPs. Al final de cada muestra con matriz, se depositó una capa adicional de C o LiF de 4 - 5 nm para asegurar que todas las NPs se encuentran recubiertas. El depósito de NPs y matrices sobre sustratos puestos a 45° se realizó de forma simultánea, como se muestra en la figura 10 del capítulo 2. Se emplearon tres tipos de sustratos, para las medidas en TEM se emplearon rejillas de Cu recubiertas de carbono amorfo, para las medidas magnéticas en SQUID se emplearon sustratos de Si (100) tipo p y para las medidas de XPS se usaron sustratos de grafito pirolítico (HOPG), que fue exfoliado antes de cada depósito. Para observar posibles difusiones el Au y cambios

estructurales en las NPs se realizó un recosido de 773 K durante 2 horas de las NPs embebidas en la matriz de C.

4.2 Análisis estructural y morfológico de NPs sin matriz y embebidas en matrices de C y LiF

4.2.1 NPs sin matriz

Antes de estudiar las NPs embebidas en las matrices de C y LiF, se analizaron las NPs sin matriz como punto de referencia. En la figura 1(a) se muestra una imagen de TEM con baja magnificación a campo claro (BF, Bright Field) de NPs CoAu depositadas sin matriz. Se observa que las NPs presentan un núcleo oscuro que está rodeado por una corteza gris clara. Por otro lado se observa, una amplia distribución del diámetro de los núcleos. Al analizar más en detalle las partículas (figura 1(b)), se observa que los núcleos no se encuentran en el centro de las mismas.

En general, en una medida TEM los electrones interactúan con la muestra mediante procesos de dispersión elástica e inelástica, absorción, etc. En el caso de películas delgadas (figura 1) el proceso de difracción será el de mayor relevancia. Por tanto, los contrastes brillantes y oscuros observados en la figura 1 pueden interpretarse de la siguiente manera: las zonas que están orientadas tal que satisfagan la condición de difracción (zonas cristalinas) son oscuras, mientras que el resto, lejos de una condición de Bragg (zonas amorfas) se observan como zonas claras o de menor contraste. El contraste en las imágenes de TEM que se muestran en este capítulo indica las zonas cristalinas y amorfas en las muestras.

En este capítulo no se realizaron estudios de distribución de elementos en las NPs. No obstante, teniendo en cuenta los resultados presentados en el capítulo 3 para NPs depositadas a TA y resultados de otras investigaciones sobre NPs de Co [14] y su proceso de oxidación [15–17], se puede deducir que la corteza exterior se compone de óxido de cobalto amorfo. Por otro lado, como se estudiará más adelante, el núcleo que se observa de forma

oscura en la figura 1, presenta planos cristalinos pertenecientes al Au. En el recuadro de la figura 1(b) en la parte superior izquierda se presenta el esquema de una partícula en un sistema sin matriz, en la que el núcleo amarillo (con estructura), está rodeado por una corteza externa de color gris (corteza amorfa).

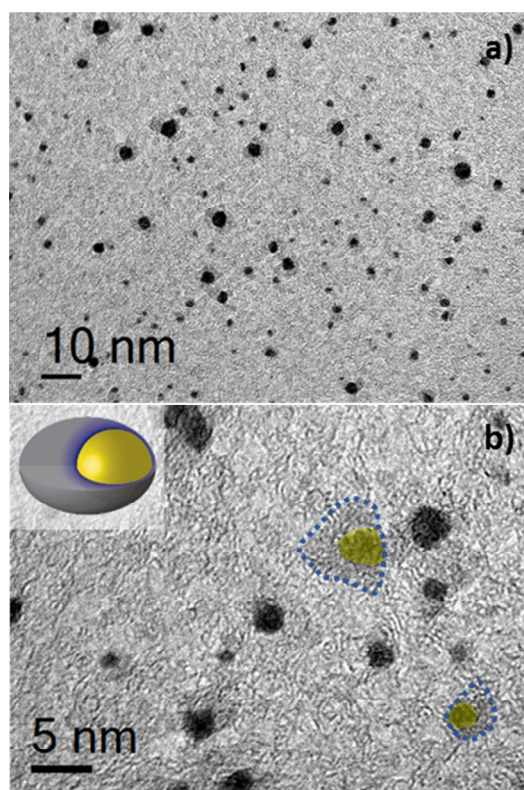


Figura 1. Imágenes de BF-TEM de baja resolución de NPs CoAu depositadas sin matriz. a) Imagen con bajo aumento y b) con mayor aumento. Recuadro: esquema de las NPs.

Debido a que la corteza exterior de las NPs no es uniforme y presenta un bajo contraste con el carbono amorfo de la rejilla de TEM, la determinación del límite externo de las NPs resulta casi imposible. Por esta razón, el análisis de la distribución de diámetros presentado en la figura 2 se realizó únicamente tomando en cuenta los núcleos oscuros. El histograma de distribución de diámetros se determinó con 1500 eventos. Para el ajuste de esta distribución se

empleó una distribución Log-normal. El diámetro medio y la desviación estándar obtenidos a partir de esta distribución son 1.6 nm y de 1.0 nm respectivamente.

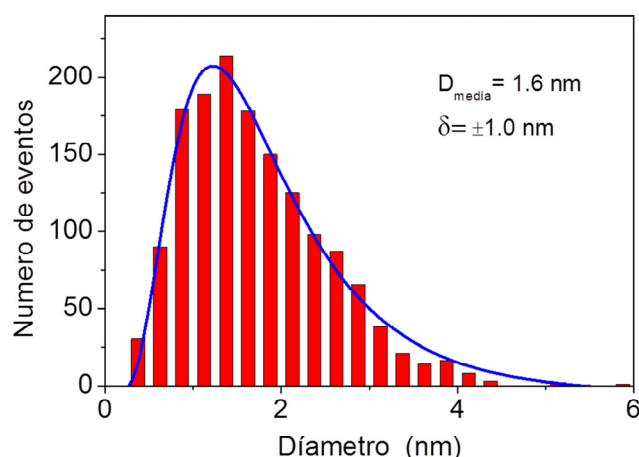


Figura 2. Histograma de diámetros de NPs sin matriz extraído de imágenes de TEM.

En la figura 3 se muestran imágenes de HR-TEM de NPs CoAu sin matriz y sus respectivas FTT. Además, se ilustra la estructura de las NPs estudiadas. El análisis de las imágenes HR-TEM reveló que las NPs presentaban diferentes tipos de geometrías: octaedros, decaedros e icosaedros. Para comprender y predecir la morfología de nanocristales en metales nobles es crucial estudiar la energía de superficie. Esta energía se define como el exceso de energía libre por unidad de superficie para una cara cristalográfica. La energía de superficie determina en gran parte la estructura y el crecimiento de las partículas tanto en la escala nanométrica como mesoescala. Los metales nobles que presentan una estructura FCC poseen diferentes energías superficiales para diferentes planos cristalinos. Esto resulta en morfologías estables donde la energía libre se minimiza por la unión de planos cristalinos de bajo índice. Los estudios de energía en varias superficies de metales con estructura FCC sugieren que la mayoría de las orientaciones de la superficie son inestables a bajas temperaturas y que las estructuras formadas predominantemente por los planos (111), (100) y (110) presentan una mayor estabilidad.

Por lo que en general, nanocristales de metal noble se componen exclusivamente de planos cristalinos de bajo índice [18].

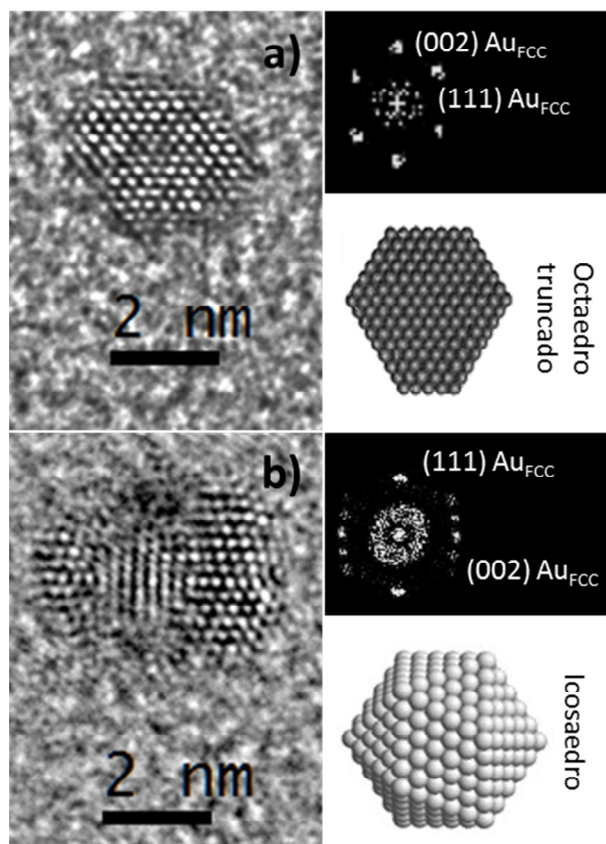


Figura 3. Imágenes de HR-TEM de NPs sin matriz.

Estudios de partículas monocristalinas mostraron que la estructura con equilibrio termodinámico es un octaedro truncado [18], tal como se observa en la figura 3(a), donde se muestra una imagen HR-TEM de una nanopartícula monocristalina a lo largo del eje [110]. Algunas partículas, no se componen de un único dominio cristalino sino que están formadas de maclas. Las NPs con múltiples maclas normalmente exhiben simetrías quintuples [19,20]. Los poliedros comúnmente observados para este tipo de NPs son el decaedro (10 caras) y el icosaedro (20 caras), ambas estructuras se encuentran formadas por los planos (111) con estructura FCC. En la

figura 3(b) se muestra una imagen HR-TEM de una nanopartícula con forma de icosaedro. La formación de este tipo de NPs se atribuye a la baja energía total producida por las maclas, que pueden acomodar la tensión inducida por la unión de los planos (111) [20]. Para la identificación de los planos de la figura 3 se utilizó el mismo procedimiento que en el capítulo 3.3. Se debe resaltar que el cobalto metálico presenta tres posibles estructuras cristalinas: hexagonal compacta (HCP, fase α), cúbica centrada en las caras (FCC, fase β) y una estructura cúbica primitiva (fase ϵ , simetría que se encuentra en la fase β de Mn) [21]. El Au posee una estructura cubica FCC. En un sistema Co/Au, como el estudiado en este trabajo de tesis, existen dos dificultades para diferenciar los planos del Au y Co en TEM: 1) Los planos (111) del Au_{FCC} , (111) del Co_{FCC} y (0001) del Co_{HCP} , forman una distribución de átomos hexagonal idéntica en cada caso. 2) Las distancias interplanares como (002) del Au_{FCC} (2.04 Å), (111) del Co_{FCC} (2.05 Å) y (0002) del Co_{HCP} (2.06 Å) son muy cercanas. Los dobles puntos blancos observados en la FTT de la figura 3 se deben probablemente a defectos provocados por átomos de Co.

4.2.2 NPs embebidas en matrices de LiF

A continuación se presenta el estudio del sistema de NPs CoAu embebidas en una matriz de LiF. En la figura 4 se muestran imágenes BF-TEM de este sistema. Se observa que las NPs presentan una corteza que rodea al núcleo. El tamaño de esta corteza es menor, comparado con la corteza observada en las NPs depositadas sin matriz (figura 1).

En la figura 5 se muestra el histograma de diámetros obtenido a partir del análisis de varias imágenes como la presentada en la figura 4(a). Al igual que las NPs sin matriz, no se observa un límite exterior claramente definido, por lo que los diámetros analizados corresponden a los núcleos oscuros que se observan en la figura 4. Para este caso se estudiaron 700 eventos. Para el ajuste de esta distribución se empleó una distribución Log-normal. El diámetro medio y la desviación estándar obtenidos a partir de esta

distribución son 1.8 nm y 1.0 nm respectivamente. Este diámetro representa un aumento del 42% en el volumen del núcleo de las NPs embebidas en LiF, comparando con el volumen del núcleo de las NPs depositadas sin matriz.

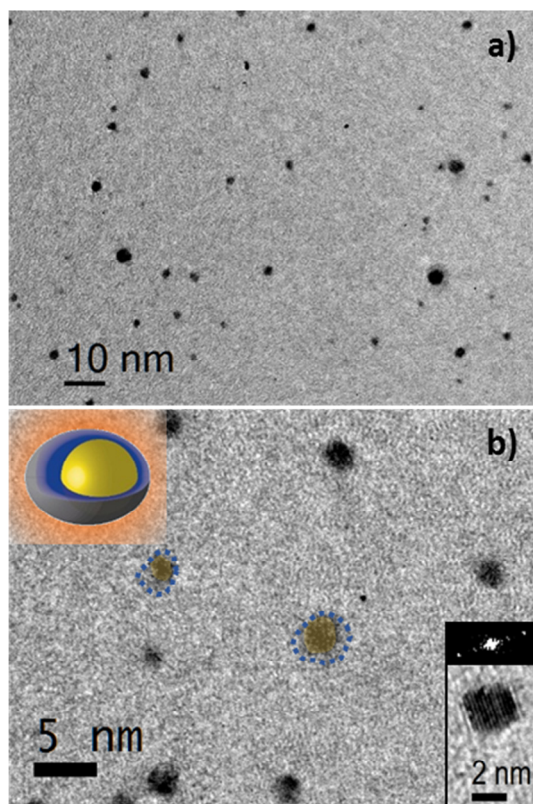


Figura 4. Imágenes BF-TEM a baja resolución de NPs CoAu embebidas en una matriz de LiF. a) Imagen con bajo aumento y b) mayor aumento. En el recuadro de la parte superior izquierda se ilustra una NP para este sistema. En la parte inferior derecha se muestra una nanopartícula con su respectiva FTT.

Para estas NPs no se realizó HR-TEM, aunque en la parte inferior izquierda de la figura 4(b) se muestra una nanopartícula que exhibe una estructura cristalina asociada al (111) Au_{FCC}. El incremento del núcleo de las NPs se debe a que una parte de la corteza que antes era amorfa (NPs sin matriz), presenta ahora una estructura por efecto de la matriz de LiF. En la parte superior

izquierda de la figura 4(b) se muestra la ilustración de una partícula inmersa en una matriz de LiF (color naranja). La nanopartícula presenta un núcleo amarillo del mismo tamaño que los núcleos en las NPs sin matriz con una capa azul adicional y una capa exterior gris (corteza exterior amorfa).

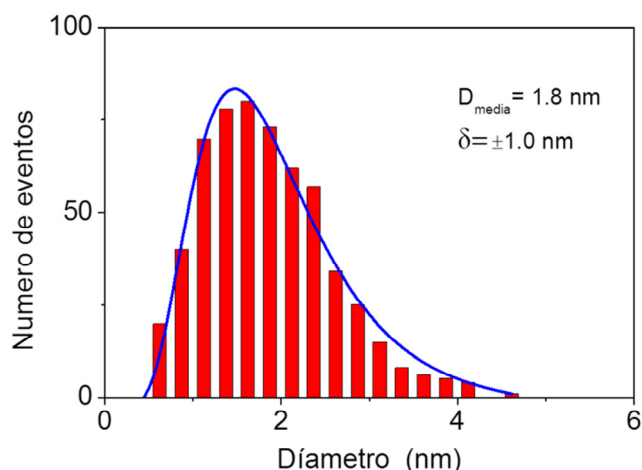


Figura 5. Histograma de diámetros de NPs embebidas en una matriz de LiF extraído de imágenes de TEM.

4.2.3 NPs embebidas en matrices de C

Finalmente se estudiaron las características estructurales de NPs embebidas en C. La figura 6 muestra imágenes BF-TEM para este sistema. Comparando con los sistemas anteriores se observa que las NPs presentan un núcleo más definido con una capa externa más delgada que envuelve las NPs de manera no uniforme. La distribución de diámetros fue extraída con el mismo procedimiento empleado para los casos anteriores e igualmente sólo se analizaron los núcleos oscuros de las NPs. Para este caso se estudiaron 1100 eventos empleando imágenes como la mostrada en la figura 6(a). El histograma de los diámetros se presenta en la figura 7. El diámetro medio y la desviación estándar calculados a partir de esta distribución son 2.1 nm y 1.2 nm respectivamente. Se debe resaltar

que el diámetro de las NPs embebidas en C es el mayor obtenido, el volumen de estos núcleos aumentó en un 126% comparado con las NPs sin matriz. Por otro lado, se debe notar que la corteza externa en estas NPs es la más delgada, comparada con los casos anteriores. Este resultado sugiere que cuando las NPs están embebidas en la matriz de C, la mayor parte de sus volúmenes tienen una estructura ordenada. En el recuadro de la figura 6(b) se presenta el esquema de una nanopartícula embebida en una matriz de C. Se muestra un núcleo amarillo (del mismo tamaño que los núcleos de las NPs sin matriz), rodeado por una capa azul (la corteza que sin matriz es amorfa, ahora presenta una estructura) y una capa exterior delgada gris (que es amorfa) embebida en una matriz verde de C.

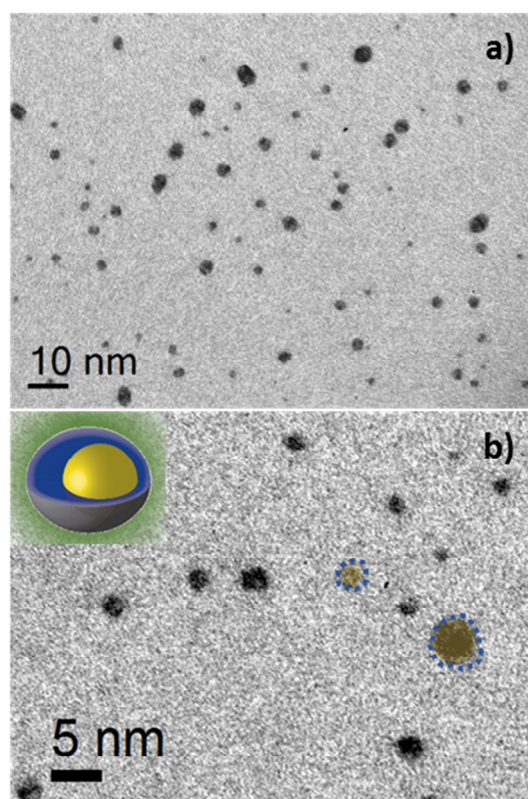


Figura 6. Imágenes BF-TEM de baja resolución de NPs CoAu embebidas en una matriz de C. a) Imagen con bajo aumento y b) mayor aumento.

Recuadro: esquema una NP para este sistema.

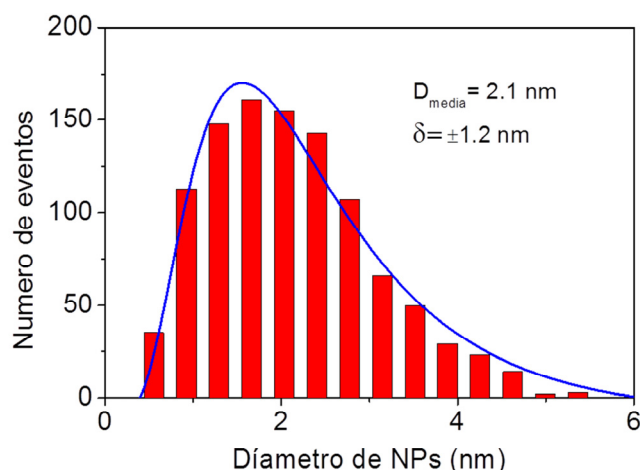


Figura 7. Histograma de diámetros de NPs embebidas en una matriz de C extraído del análisis de imágenes TEM.

El estudio de la estructura cristalina de las NPs CoAu embebidas en C se realizó por medio del análisis de imágenes TEM. En la figura 8 se muestran tres NPs representativas para este sistema. Al igual que las NPs depositadas sin matriz, las NPs embebidas en C presentan diferentes tipos de estructuras. En la figura 8 se muestran tres NPs con estructura decaedro y octaedro truncado. Para identificar los planos cristalinos se utilizó el mismo procedimiento efectuado en el capítulo 3.3. En las imágenes de HRTEM se identificaron distancias interplanares correspondientes a planos de Co HCP en oposición a otros estudios de NPs de Co puro con tamaños cercanos a 2 nm que identificaron una estructura FCC estable [22–24].

En la figura 8(c) se muestra una imagen STEM-HAADF de una nanopartícula embebida en la matriz de C. El contraste de esta imagen es debido a la diferencia del número atómico. Se observa que la nanopartícula tiene una estructura núcleo@corteza donde el núcleo de contraste brillante se compone de Au_{FCC} y la corteza de contraste más oscura de Co_{HCP}.

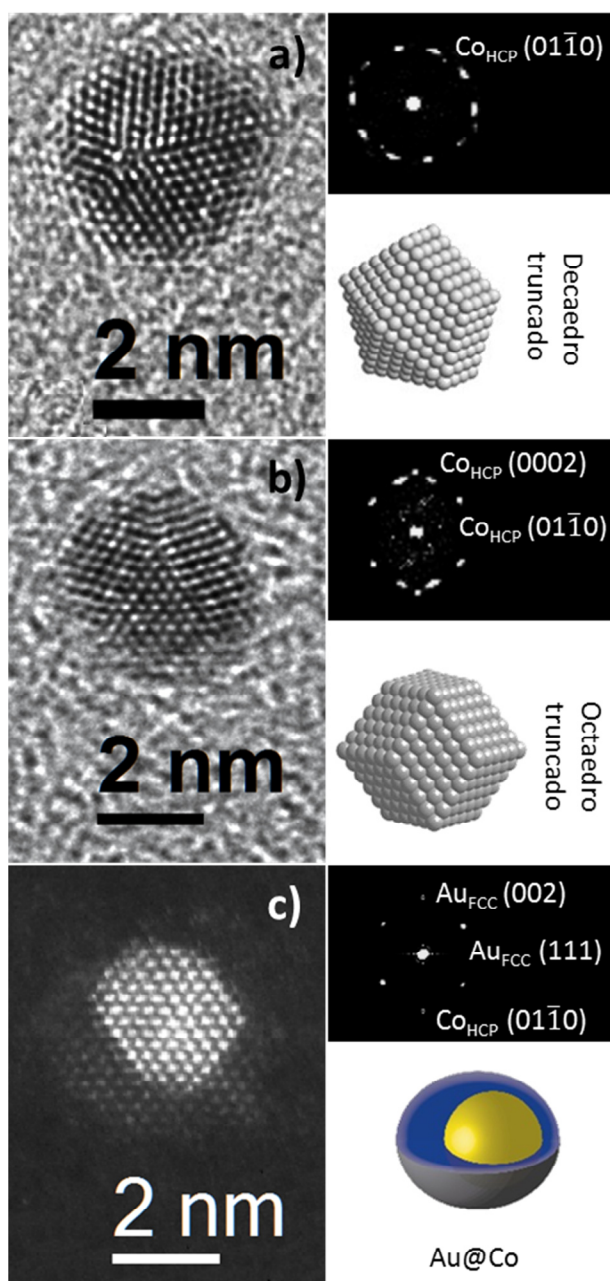


Figura 8. Imágenes de HR-TEM (a,b) y STEM-HAADF (c) de NPs embebidas en una matriz de C.

El aumento del volumen en los núcleos de las NPs embebidas se debe a que el Co metálico adopta una estructura HCP que rodea

al núcleo de Au. En sistemas de láminas delgadas se ha reportado que el depósito de capas muy delgadas de Co adopta una estructura HCP sobre una superficie de Au(111) [25,26]. Las NPs depositadas en todos los sistemas tienen una estructura Au@Co debido a que los parámetros de fabricación fueron los mismos. La estructura y composición final de las NPs después de exponerlas al aire solo dependen del tipo de matriz empleada.

Para el caso de NPs sin matriz (figura 1) el núcleo de las NPs se compone de planos (111) Au_{FCC} y la corteza posiblemente se compone de Co oxidado con estructura amorfa. En cambio, para las NPs embebidas tanto en LiF como en C es posible que parte de Co no esté oxidado. En el caso de las NPs embebidas en LiF (figura 4), el aumento del volumen de los núcleos no fue suficiente para permitir la identificación de los planos correspondientes al Co. La reducción del volumen de los núcleos y su relación con el porcentaje de óxido en cada matriz se estudiará en la siguiente sección.

4.3 Efecto de la matriz sobre la oxidación de las NPs

Para evaluar el grado de oxidación de las NPs dependiendo de la matriz empleada, se realizaron medidas de XPS para cada sistema. Las primeras medidas se realizaron después de cada depósito en condiciones de UHV (medida in-situ). Las segundas medidas fueron realizadas después de la exposición de las muestras a la atmósfera durante un tiempo de 48 horas.

En la figura 9 se presentan los espectros XPS in-situ para las NPs sin matriz y con matrices de C y LiF. Además se presenta el espectro XPS para el sistema de NPs embebidas en LiF después de su exposición a la atmósfera. Para el caso de las NPs CoAu sin matriz (línea negra) se observan claramente los picos Co_{2p} y Au_{4f}. En cambio para el caso de partículas embebidas en matrices las intensidades de los picos del Co y Au son más débiles debido al apantallamiento de los átomos de las matrices. De la misma forma se observa que la exposición a la atmósfera induce una reducción de las intensidades

de los picos del Au y Co debido a la contaminación superficial. Este fenómeno de apantallamiento se observó en todos los casos. La composición química de las NPs fue determinada por medio del análisis de las intensidades integradas de los picos de los niveles internos Au_{4f} y Co_{2p} tomando en cuenta los factores de sensibilidad relativos. Los resultados indican que las NPs tienen una composición atómica de 49.8 % Co y 50.2 % de Au. Esta composición química es prácticamente igual a la del blanco empleado.

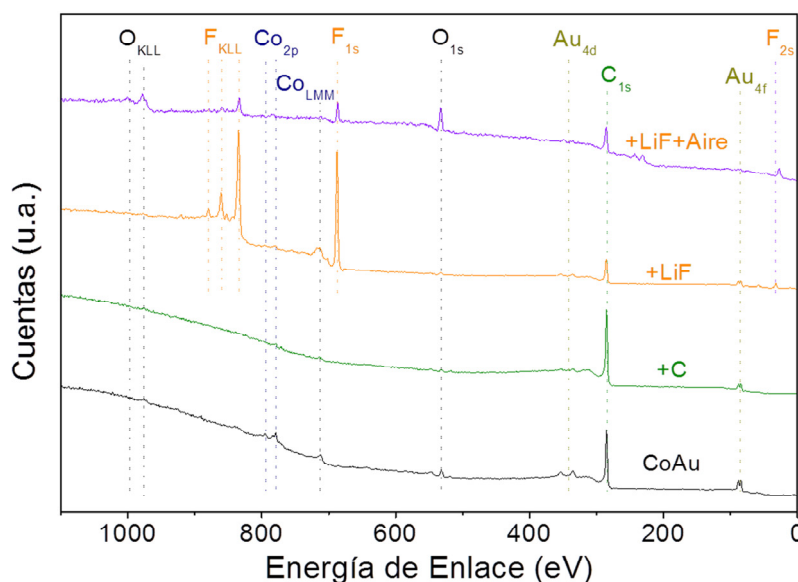


Figura 9. Espectros XPS de NPs CoAu sin matriz (línea negra), con matriz de C (línea verde) y LiF (línea naranja) medidos dentro del sistema de vacío (medida in-situ). Espectros XPS de NPs embebidas en LiF después de la exposición a la atmósfera (línea morada).

El grado de oxidación de las NPs CoAu se estudió por medio del análisis de los espectros XPS de los niveles internos del Co 2p_{3/2} que se presentan en la figura 10. Se observa que el espectro de las NPs medidas in-situ (figura 10(a)) presenta un único pico a la energía de enlace de 777.9 eV que corresponde al cobalto metálico [27]. En el caso de NPs embebidas en C y expuestas al aire, el espectro XPS se ha descompuesto con 4 componentes (cf. espectro (b) de figura 10). La componente más intensa tiene un pico a 777.9 eV y está

relacionada con el cobalto metálico. La segunda componente está localizada a 780.6 eV y corresponde al CoO. También se ha identificado un pico a 782.5 eV que evidencia la presencia de hidróxidos de Co y una última componente a 785.4 eV que es el satélite del óxido de cobalto. Los resultados son similares para el caso de NPs en matriz de LiF (cf. espectro (c) de figura 10) donde se identifican las mismas componentes con intensidades distintas. En este caso y en el de NPs sin matriz (cf. espectro (d) de figura 10), se observa una disminución del cobalto metálico en detrimento de las otras componentes.

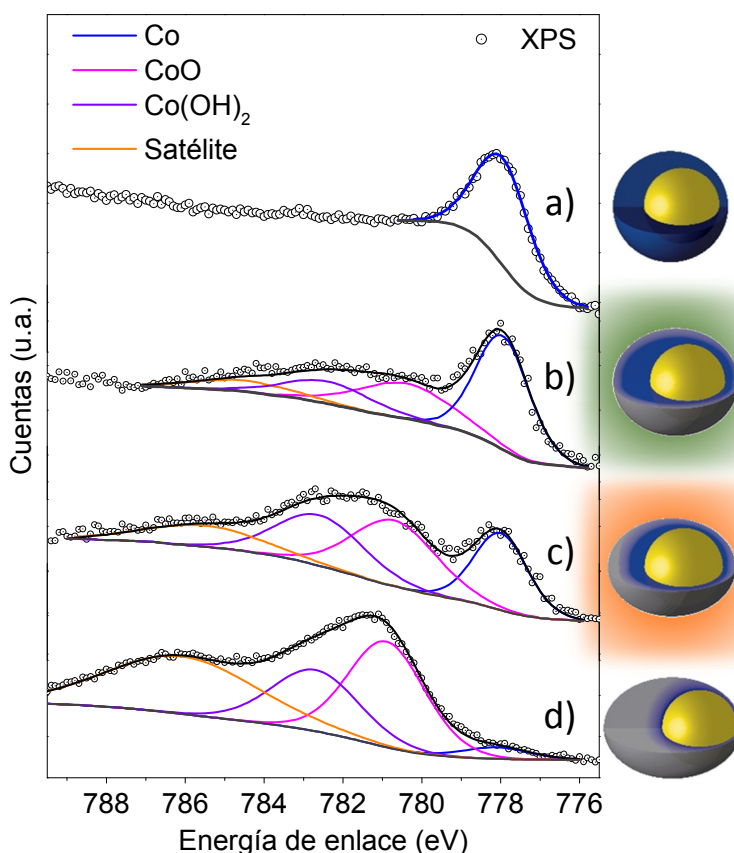


Figura 10. XPS del nivel interno Co 2p_{3/2} para NPs CoAu. Sin matriz medidas in-situ (a), embebidas en C (b), LiF (c) y sin matriz (d) después de la exposición a la atmósfera.

De los espectros mostrados en la figura 10 se ha extraído los porcentajes de cada una de los componentes. Por otro lado, a partir de los análisis de la sección anterior se ha calculado los volúmenes de los núcleos para cada sistema. Estos resultados se muestran en la figura 11. Se observa que a medida que el volumen del núcleo disminuye, la oxidación aumenta. Para el caso del sistema con matriz de C el volumen aumenta un factor 2.3 en comparación con el sistema sin matriz, mientras que la oxidación disminuye un factor 2.5. Para el caso del sistema con matriz de LiF el volumen aumenta un factor 1.5 comparado con el sistema sin matriz, mientras que la oxidación disminuye un factor 1.3. La similitud de estos factores demuestra la relación entre el porcentaje de Co oxidado y el tamaño del núcleo y además comprueba los análisis de estructura realizados en la sección anterior.

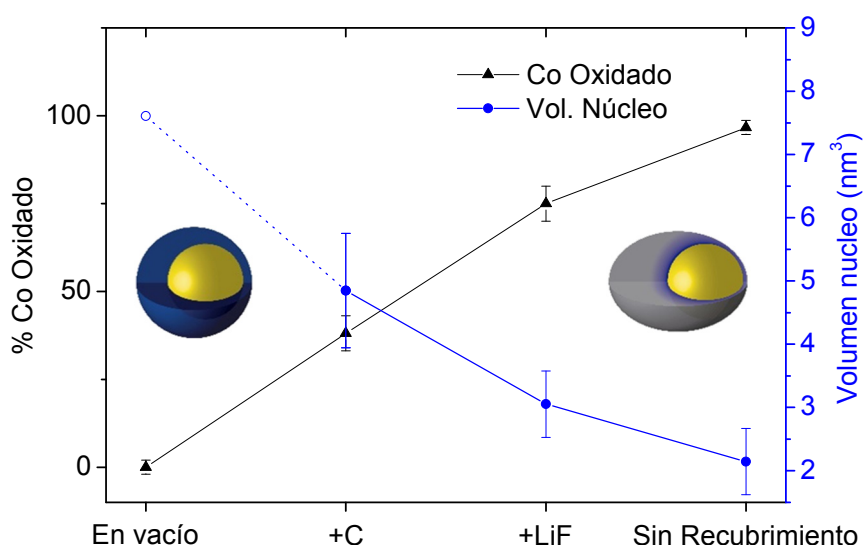


Figura 11. Porcentaje de Co oxidado y volumen del núcleo de NPs CoAu para los distintos sistemas estudiados.

Al lado derecho de la figura 10 se propone una estructura de las NPs para cada sistema: el Au se muestra de color amarillo, el Co metálico de color azul y el óxido de Co de color gris. Los resultados sugieren que gran parte del cobalto se oxida en un sistema sin matriz (cf. espectro (d) de figura 10). La matriz de LiF ofrece una protección

contra la oxidación de las NPs lo que resulta en un aumento del Co metálico como se observa en el espectro (c) de la figura 10. Lo mismo sucede con la matriz de C con la cual la protección es mayor por lo que el volumen del cobalto metálico es mayor. De estos resultados se puede deducir también que con una matriz ideal, las NPs presentarían un diámetro de 2.4 nm (volumen de 7.2 nm^3) como se muestra en la figura 11.

4.4 Propiedades magnéticas de NPs CoAu

En las secciones anteriores se ha relacionado el cambio estructural de las NPs con los cambios químicos. En esta sección se relacionará estos cambios con las propiedades magnéticas. En primer lugar se estudiarán las propiedades magnéticas de NPs CoAu embebidas en C y LiF en función de la temperatura. Para comparar los efectos de la matriz sobre las propiedades magnéticas de las NPs se ajustaron los parámetros de crecimiento para obtener una misma densidad de NPs y se usaron sustratos del mismo tamaño. En la figura 12 se muestran las curvas de magnetización ZFC/FC para NPs embebidas en C y LiF. Se puede observar que las muestras presentan un comportamiento típico de un sistema de NPs magnéticas no-interactuantes caracterizado por un máximo en la curva de magnetización ZFC y un incremento en la magnetización FC a bajas temperaturas. Se observa además que a bajas temperaturas, la magnetización es más intensa en NPs embebidas en C que en las embebidas en LiF. Se deduce que el volumen FM de las NPs es mayor en el sistema con matriz de C en comparación con las NPs en matriz de LiF en coherencia con los resultados de composición química (porcentaje de cobalto metálico) y el modelo de estructura presentado en la figura 10.

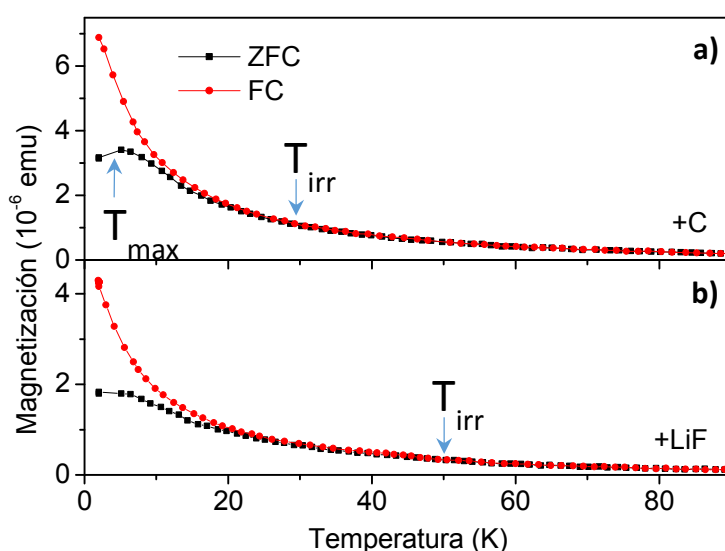


Figura 12. Curvas de magnetización ZFC y FC en función de la temperatura para NPs de CoAu embebidas en matriz de C (a) y LiF (b).

Se observa en la figura 12(a) que las NPs embebidas en C presentan una temperatura de bloqueo superparamagnético $T_b = 4$ K. En cambio las NPs embebidas en LiF (figura 12(b)) no presentan un máximo evidente. Otro parámetro característico en las curvas de magnetización ZFC/FC, es la temperatura de irreversibilidad, T_{irr} , que corresponde a la temperatura de bloqueo de las partículas de mayor tamaño. Para las NPs embebidas en C, $T_{irr} = 30$ K mientras que las NPs en LiF presentan un valor mayor a 50 K. La diferencia que se observa entre la T_b y T_{irr} indica la existencia de una distribución de temperaturas de bloqueo como consecuencia de una distribución de tamaños magnéticos en cada sistema. Los resultados de la figura 12 sugieren que a muy bajas temperaturas (menores de 4 K) las NPs CoAu en ambas matrices presentan un estado bloqueado, mientras que a una temperatura mayor de 50 K presentan un comportamiento superparamagnético. Para corroborar este análisis se midieron ciclos de histéresis ZFC a altas y bajas temperatura para ambos sistemas de NPs, los resultados se muestran en la figura 13.

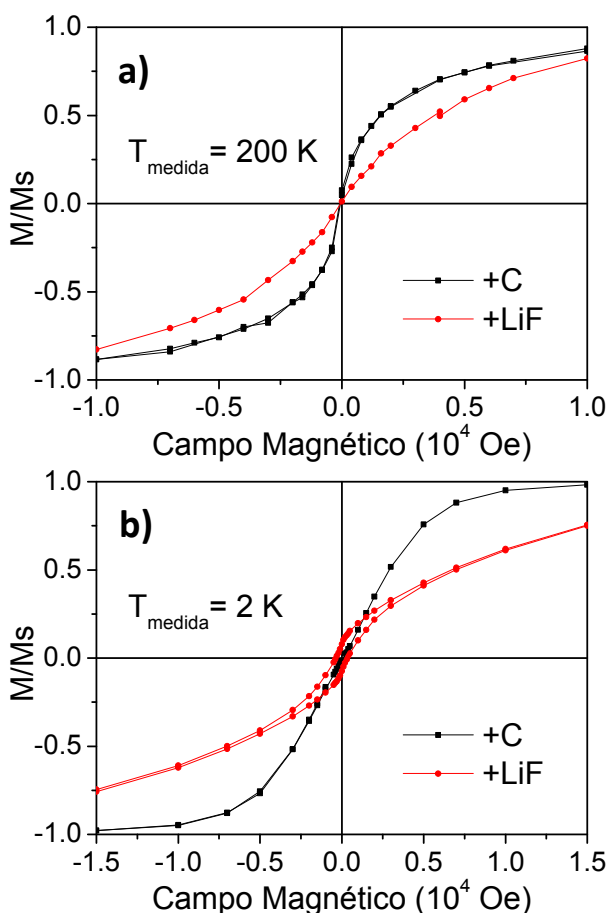


Figura 13. Ciclos de histéresis medidos en ZFC para NPs CoAu embebidas en C (línea negra) y LiF (línea roja). Medidas realizadas a 200 K (a) y 2 K (b).

En los ciclos de histéresis medidos a una temperatura de 200 K se observa que el campo coercitivo (H_c) es nulo para ambas matrices (cf. figura 13(a)). A esta temperatura ambos sistemas se encuentran muy por encima de la temperatura de bloqueo. En la figura 13(b) se muestran los ciclos de histéresis medidos a 2 K. Para la matriz de C el ciclo de histéresis presenta un H_c de 80 Oe mientras que las NPs embebidas en LiF presentan un H_c más grande de 355 Oe. Estos valores de H_c diferentes de cero, evidencian un comportamiento FM para ambos sistemas como se esperaba para temperaturas por debajo de T_b . Sorprendentemente se ha observado que H_c es mayor en el caso de NPs embebidas en matriz

de LiF que tienen un núcleo de Co más pequeño que para el caso de NPs embebidas en matriz de C.

En el capítulo anterior y en diferentes trabajos previos se ha estudiado el sistema Co@CoO y en especial el fenómeno llamado Exange bias (EB) [16,28–30]. El EB está asociado a la anisotropía de intercambio creada en la intercara del material AFM (óxido de Co) y FM (Co) [31]. Una de las principales características del EB es el aumento de la constante anisotrópica del sistema y a su vez el aumento de los valores de H_c , T_b y T_{irr} [9]. Además, se ha reportado el incremento del H_c con el aumento del óxido de cobalto [28,32]. El aumento del H_c para las NPs embebidas en LiF comparado con las NPs embebidas en C se debe probablemente a la presencia de una anisotropía de canje (Efecto de Exchange Bias, EB) en la intercara Co/CoO.

4.5 Efecto de la temperatura sobre la estructura y propiedades magnéticas de NPs CoAu embebidas en C

Durante un tratamiento térmico, varias energías determinan la estabilidad y la morfología final de las NPs con estructura núcleo@corteza. Entre las más importantes, están la energía superficial de la capa más externa de las NPs, la energía de intercara (entre el oro y el cobalto, para este caso), la energía de deformación tanto del núcleo como de la corteza y la energía límite de grano [14].

Con el fin de explorar posibles parámetros para controlar las propiedades de las NPs bimetálicas y en especial estudiar su equilibrio termodinámico con la temperatura, se realizó un recocido a 773 K durante 2 horas en el sistema de NPs CoAu embebidas en C. La estructura de las NPs fue analizada por microscopía electrónica empleando un microscopio FEI Titan 80-300 operado a 300 kV con cañón de emisión de campo y corrector de aberración esférica para lente objetivo (corrector Cs de imagen). En la figura 14(a) se muestran imágenes STEM-HAADF de NPs CoAu embebidas en C después del recocido. Se observa que las NPs tienen una estructura

tipo núcleo@corteza, con la característica de que el núcleo no se encuentra en el centro de las NPs. Como se ha mencionado anteriormente, las medidas de STEM-HAADF proporcionan imágenes con contraste de número atómico, por lo que permiten la identificación de elementos. En este caso, las zonas claras de las NPs están compuestas de Au, mientras que las zonas oscuras son de Co.

El análisis más detallado de las imágenes de STEM ha revelado que el Co se encuentra a un extremo de la nanopartícula y que está rodeado de una capa delgada de Au, como se observa en la figura 14(b). Es interesante notar que al igual que el capítulo 3, donde se estudió la difusión del oro a la superficie de las NPs, en este caso se observa también una segregación del oro en las NPs a pesar de que las NPs sean muy diferentes en cuanto a tamaño y técnica de fabricación. Las NPs fabricadas en la ICS con diámetro medio de 10.3 nm, mostraron una difusión del Au y la transformación estructural de las NPs CoAu@CoO a Co@Au@CoO con la temperatura de depósito.

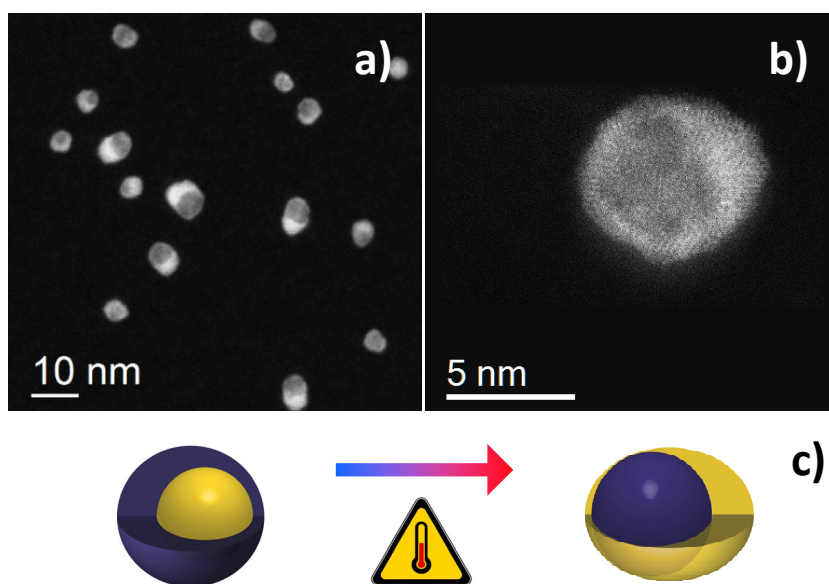


Figura 14. a,b) Imágenes STEM-HAADF de NPs CoAu embebidas en C después de un recocido a 773 K. c) Ilustración del cambio estructural de NPs CoAu debido al recocido.

Los elementos ferromagnéticos como el Co presentan generalmente una energía superficial [Co (111) 3.23 J.m^{-2}] mayor que los metales nobles [Au (111) 1.61 J.m^{-2}] [33]. La diferencia de energía superficial de estos compuestos induce una difusión de los metales nobles hacia la superficie. El aumento de la temperatura del sistema CoAu produce una difusión del núcleo de oro a la superficie y al mismo tiempo la formación de un núcleo de Co en el interior de la partícula. Estos mismos fenómenos se han reportado en otros sistemas de NPs bimetálicas en base a Co [33–35]. Se debe notar que alrededor de algunas NPs se observó una capa de color gris un poco más oscuro que el Au que posiblemente sea de óxido de Co.

Para el análisis cristalográfico se realizaron medidas HR-TEM. En la figura 15(a) se muestra la imagen de una nanopartícula CoAu embebida en C después del recocido. Se observa que la nanopartícula presenta dos zonas distintas. Por medio del análisis de las FFT (cf. figura 15(b)) en cada zona, se determinaron las distancias interplanares. En la zona oscura se identificaron planos de Au FCC, mientras que en la zona clara se identificaron planos de Co FCC. Se debe notar que en las NPs sin recocido el Co presenta una estructura HCP, es posible que la migración del Au a la superficie y la formación del núcleo de Co, haya favorecido el cambio de estructura de HCP a FCC [34]. La energía de superficie total en las NPs tiene una fuerte correlación con su estabilidad y estructura cristalina. La reducción del tamaño por debajo de un valor crítico modifica la estructura y/o morfología de manera que esta sea estable con un valor mínimo de energía interna. La energía total reportada para NPs de Co con un diámetro menor a 10 nm con estructura HCP ($2.6198 \cdot 10^{-18} \text{ J}$) es mayor que la reportada con estructura FCC ($2.0527 \cdot 10^{-18} \text{ J}$) [23,36], por lo que por debajo de un cierto tamaño manométrico las NPs de Co presentan una transformación de estructura de HCP a FCC. En las figuras 15(b-c) se muestran otras imágenes HR-TEM de NPs CoAu después del recocido. En estas también se identificaron zonas de Au (color amarillo) y de Co (color azul) y las dislocaciones que se forman entre las zonas de Co y Au. En la figura 15(e) se muestran los planos de Au (color amarillo) y los planos de Co (color azul) en la zona donde se produce la dislocación. En la figura 15(f) se ilustra una dislocación de cuña que se observó en las NPs después del recocido.

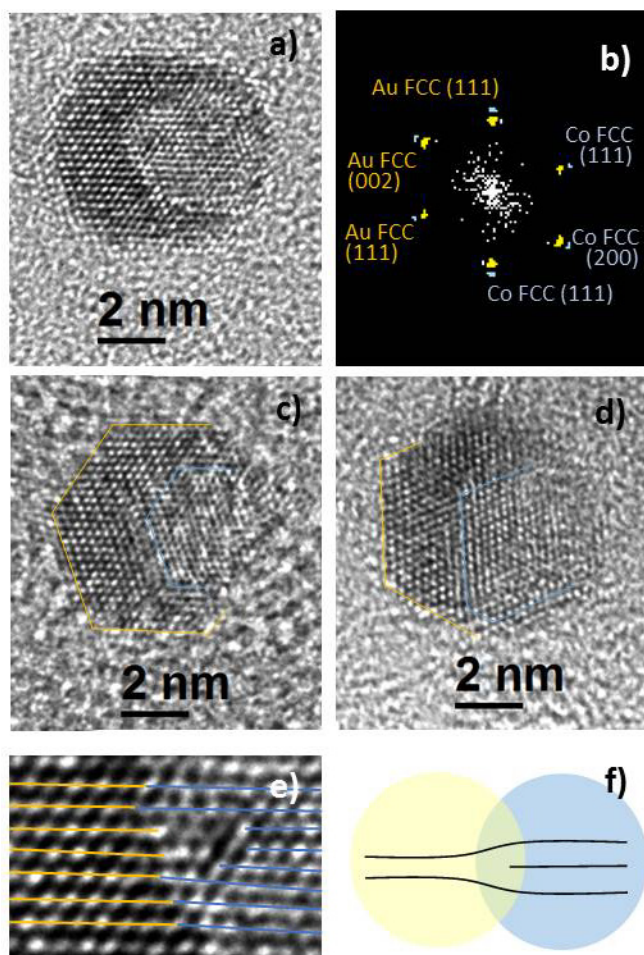


Figura 15. a,c,d) imágenes HR-TEM de NPs CoAu embebidas en C recocidas a 773 K. b) FFT de la imagen a). e) y f) dislocación en los planos de las NPs después del recocido y su ilustración.

Los cambios estructurales fueron relacionados con el cambio de las propiedades magnéticas. En la figura 16 se muestran los ciclos de histéresis medidos en ZFC de NPs CoAu antes (línea negra) y después del recocido (línea roja). Las medidas realizadas a 200 K (figura 16 (a)) muestran que ambos sistemas presentan un comportamiento superparamagnético. También se observa un aumento en la magnetización de saturación para las NPs después del recocido. La agregación del Co inducido térmicamente dentro de las partículas produce aumentos del volumen FM en las NPs y reduce

significativamente los defectos en la red en el Co. Estos cambios ocasionan un aumento en el la magnetización de saturación y el incremento en el H_c [37,38]. En la figura 16(b), se muestran los ciclos de histéresis medidos a 2 K. El H_c para las NPs sin recocer presenta un valor de 80 Oe, en cambio después del recocido este valor aumenta hasta 580 Oe. El aumento del H_c también fue observado en el capítulo 3. Es interesante resaltar que en ambos casos se produjo la formación de un núcleo de Co con el incremento de la temperatura y un aumento del H_c .

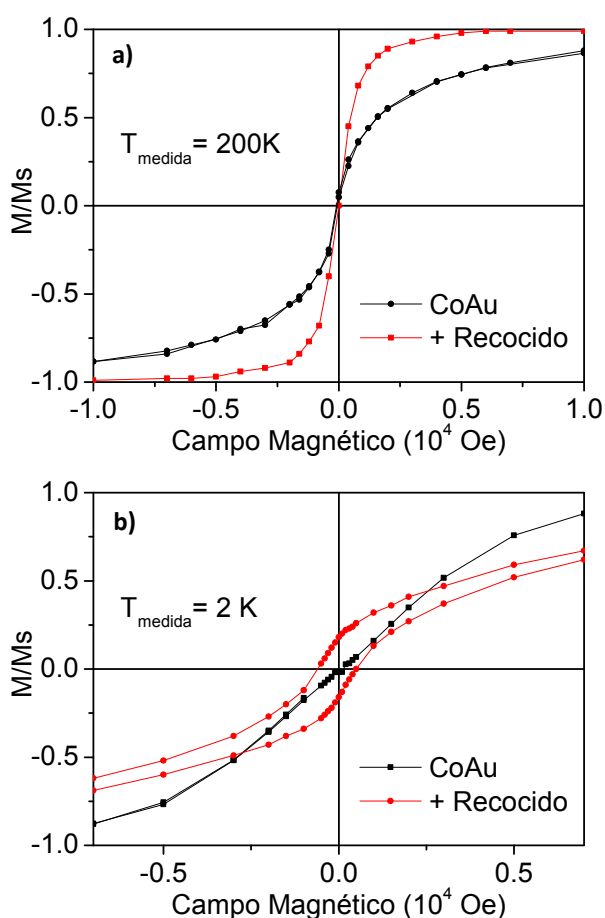


Figura 16. Ciclos de magnetización medidos en ZFC para NPs CoAu embebidas en C antes del recocido (línea roja) y después del recocido (línea negra). Medidas realizadas a 200 K (a) y 2 K (b).

La diferencia entre ambas transformaciones es el cambio de estructura cristalina en el Co: en el caso de NPs generadas con la ICS se observa una transformación de FCC \rightarrow HCP, mientras que en el caso de NPs generadas por el sistema LECBD la transformación fue inversa HCP \rightarrow FCC. Existen dos claras diferencias entre las NPs de cada sistema: el tamaño de los núcleos, y su oxidación. Los núcleos formados en la ICS tienen un diámetro promedio mayor (6 nm) en comparación a los núcleos formados en el sistema LECBD (3 nm). Se ha reportado el cambio de estructura de NPs de Co de 3 nm y 5 nm de diámetro embebidas en C con el recocido [39]. El estudio indicó que las NPs de 3 nm después del recocido presentaban una estructura FCC, en cambio las NPs de 5 nm mostraban una transformación a una estructura HCP. En un sólido de tamaño finito, su densidad de energía de superficie tiene una fuerte correlación con su estabilidad y estructura cristalina. Para un tamaño tan pequeño de núcleo se inhibe una transformación FCC \rightarrow HCP debido a que las densidades de energía de superficie para los planos (0001) HCP ($2,79 \text{ J.m}^{-2}$) es mayor que la de los planos (111) FCC ($2,73 \text{ J.m}^{-2}$) [36,40]. Por otra parte, se ha reportado la transformación FCC \rightarrow HCP en el recocido de NPs pequeñas (<20 nm) acompañada de la oxidación o coalescencia de las NPs [41], tal y como se observó en el capítulo 3 donde las NPs se oxidaron con las temperatura de depósito. La extrapolación de estos resultados a nuestro caso probablemente difiere debido a que nuestras NPs no solo se componen de Co. Las NPs fabricadas en la ICS se componen de 95 % de Co y 5 % de Au, en cambio, las NPs fabricados en el sistema LECBD se componen de 50 % de Co y 50 % de Au. Estas diferencias en la composición de las NPs en cada sistema pueden influir en los cambios estructurales debido a la difusión del Au además de las propiedades magnéticas.

4.6 Conclusiones

En este capítulo se estudiaron sistemas de NPs CoAu fabricadas con la técnica LECBD embebidas en matrices no

magnéticas de C y LiF. Además se fabricaron NPs de CoAu sin matriz, con el fin de comparar el efecto de las matrices en las propiedades de las NPs. Los análisis estructurales mostraron que las NPs presentan una estructura tipo Au@Co@CoO. Al comparar los tamaños de las NPs, se observó un cambio en su volumen que dependía de la matriz empleada. Por medio de análisis químicos se relacionó la disminución del volumen con un aumento de la oxidación del Co. El aumento de la oxidación de las NPs embebidas en LiF originó un incremento en su temperatura de bloqueo. Además se realizó un recocido en las NPs embebidas en C, esto produjo un cambio estructural de HCP a FCC inducido por la disminución de la superficie del Co y la difusión del Au hacia el exterior, formando una estructura tipo Co@Au. Estos cambios estructurales produjeron un aumento en los valores de M_s y H_c .

Bibliografía

- [1] S. Sankar, A. E. Berkowitz, D. J. Smith, "Spin-dependent transport of Co-SiO₂ granular films approaching percolation", *Physical Review B*, vol. 62, no. 21, pp. 273–278, 2000.
- [2] A. Tamion, C. Raufast, M. Hillenkamp, E. Bonet, J. Jouanguy, B. Canut, et al., "Magnetic anisotropy of embedded Co nanoparticles: Influence of the surrounding matrix", *Physical Review B*, vol. 81, no. 14, pp. 144403–6, 2010.
- [3] N. Domingo, A. M. Testa, D. Fiorani, C. Binns, S. Baker, J. Tejada, "Exchange bias in Co nanoparticles embedded in an Mn matrix", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 316, no. 2, pp. 155–158, 2007.
- [4] D. Givord, V. Skumryev, J. Nogués, "Exchange coupling mechanism for magnetization reversal and thermal stability of Co nanoparticles embedded in a CoO matrix", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 294, no. 2, pp. 111–116, 2005.

- [5] A. Perez, V. Dupuis, J. Tuaille-Combes, L. Bardotti, B. Prevel, E. Bernstein, et al., "Functionalized Cluster-Assembled Magnetic Nanostructures for Applications to high Integration-Density Devices", *Advanced Engineering Materials*, vol. 7, no. 6, pp. 475–485, 2005.
- [6] V. Dupuis, J. Tuaille, B. Prevel, A. Perez, P. Melinon, "Magnetic interactions in transition metal clusters embedded in matrices prepared by LECBD technique", *Zeitschrift Für Physik D*, vol. 40, no. 1-4, pp. 155–159, 1997.
- [7] S. Mandal, K. M. Krishnan, "Co core Au shell nanoparticles: evolution of magnetic properties in the displacement reaction", *Journal of Materials Chemistry*, vol. 17, no. 4, pp. 372–376, 2007.
- [8] D. Ha, L. M. Moreau, S. Honrao, R. G. Hennig, R. D. Robinson, "The Oxidation of Cobalt Nanoparticles into Kirkendall-Hollowed CoO and Co₃O₄: The Diffusion Mechanisms and Atomic Structural Transformations", *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, no. 27, pp. 14303–14312, 2013.
- [9] V. Skumryev, S. Stoyanov, Y. Zhang, G. Hadjipanayis, D. Givord, J. Nogues, "Beating the superparamagnetic limit with exchange bias", *Nature*, vol. 423, pp. 850–853, 2003.
- [10] S. Csiszar, M. Haverkort, Z. Hu, A. Tanaka, H. Hsieh, H. J. Lin, et al., "Controlling Orbital Moment and Spin Orientation in CoO Layers by Strain", *Physical Review Letters*, vol. 95, no. 18, pp. 187205, 2005.
- [11] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, J. M. Tarascon, "Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries.", *Nature*, vol. 407, no. 6803, pp. 496–9, 2000.
- [12] A. Y. Khodakov, W. Chu, P. Fongarland, "Advances in the development of novel cobalt Fischer-Tropsch catalysts for synthesis of long-chain hydrocarbons and clean fuels", *Chemical Reviews*, vol. 107, no. 5, pp. 1692–744, 2007.

- [13] J. Zimmermann, L. C. Ciacchi, "Mechanisms of initial oxidation of the Co(0001) and Cr(110) surfaces", *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, no. 14, pp. 6614–6623, 2010.
- [14] T. Wen, K. M. Krishnan, "Thermal stability and morphological transformations of Au core - Co shell nanocrucibles", *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, no. 35, pp. 14838–14842, 2010.
- [15] M. Varón, I. Ojea-Jimenez, J. Arbiol, L. Balcells, B. Martínez, V. F. Puntes, "Spontaneous formation of hollow cobalt oxide nanoparticles by the Kirkendall effect at room temperature at the water-air interface", *Nanoscale*, vol. 5, no. 6, pp. 2429–36, 2013.
- [16] M. P. Fernández-García, P. Gorria, M. Sevilla, A. Fuertes, R. Boada, J. Chaboy, et al., "Co nanoparticles inserted into a porous carbon amorphous matrix: the role of cooling field and temperature on the exchange bias effect", *Physical Chemistry Chemical Physics : PCCP*, vol. 13, no. 3, pp. 927–32, 2011.
- [17] B. Kalska, P. Fumagalli, M. Hilgendorff, M. Giersig, "Co/CoO core-shell nanoparticles—Temperature-dependent magneto-optic studies", *Materials Chemistry and Physics*, vol. 112, no. 3, pp. 1129–1132, 2008.
- [18] J. W. M. Frenken, P. Stoltze, "Are Vicinal Metal Surfaces Stable?", *Physical Review Letters*, vol. 82, no. 17, pp. 3500–3503, 1999.
- [19] J. H. Wu, Z. Guan, S. K. Yang, P. Yuan, Q. Xu, G. Q. Xu, "Capping-agent-free synthesis of substrate-supported porous icosahedral gold nanoparticles", *Nanoscale*, vol. 5, no. 7, pp. 2983–9, 2013.
- [20] P. Buffat, "Electron diffraction and HRTEM studies of multiply-twinned structures and dynamical events in metal nanoparticles: facts and artefacts", *Materials Chemistry and Physics*, vol. 81, no. 2-3, pp. 368–375, 2003.
- [21] V. A. de la Peña O'Shea, I. Moreira, A. Roldán, F. Illas, "Electronic and magnetic structure of bulk cobalt: the alpha, beta, and epsilon-phases from density functional theory

- calculations", *The Journal of Chemical Physics*, vol. 133, no. 2, pp. 024701–8, 2010.
- [22] A. Tamion, C. Raufast, E. Bonet, V. Dupuis, T. Fournier, T. Crozes, et al., "Magnetization reversal of a single cobalt cluster using a RF field pulse", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 322, no. 9-12, pp. 1315–1318, 2010.
- [23] S. Ram, "Allotropic phase transformations in HCP, FCC and BCC metastable structures in Co-nanoparticles", *Materials Science and Engineering: A*, vol. 304-306, pp. 923–927, 2001.
- [24] O. Kitakami, H. Sato, Y. Shimada, F. Sato, M. Tanaka, "Size effect on the crystal phase of cobalt fine particles", *Physical Review B*, vol. 56, no. 21, pp. 849–854, 1997.
- [25] P. Allongue, L. Cagnon, C. Gomes, A. Gündel, V. Costa, "Electrodeposition of Co and Ni/Au(111) ultrathin layers. Part I: nucleation and growth mechanisms from in situ STM", *Surface Science*, vol. 557, no. 1-3, pp. 41–56, 2004.
- [26] N. T. Barrett, C. Guillot, R. Belkhou, N. Marsot, H. Magnan, P. Le Fevre, et al., "Structure and growth mode of epitaxial Co/Au (111) magnetic thin film", *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 101-103, pp. 251–256, 1999.
- [27] M. I. Łukasiewicz, A. Wójcik-Głodowska, E. Guziewicz, A. Wolska, M. T. Klepka, P. Dłużewski, et al., "ZnO, ZnMnO and ZnCoO films grown by atomic layer deposition", *Semiconductor Science and Technology*, vol. 27, no. 7, pp. 074009–14, 2012.
- [28] M. Kovylyna, M. G. del Muro, Z. Konstantinović, M. Varela, O. Iglesias, A. Labarta, et al., "Controlling exchange bias in Co-CoOx nanoparticles by oxygen content", *Nanotechnology*, vol. 20, no. 17, pp. 175702, 2009.
- [29] J. Nogués, J. Sort, V. Langlais, V. Skumryev, S. Suriñach, J. S. Muñoz, et al., "Exchange bias in nanostructures", *Physics Reports*, vol. 422, no. 3, pp. 65–117, 2005.

- [30] D. Peng, K. Sumiyama, T. Hihara, S. Yamamuro, T. Konno, "Magnetic properties of monodispersed Co/CoO clusters", *Physical Review B*, vol. 61, no. 4, pp. 3103–3109, 2000.
- [31] J. Nogués, I. K. Schuller, "Exchange bias", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 192, no. 2, pp. 203–232, 1999.
- [32] R. Morel, A. Brenac, C. Portemont, "Exchange bias and coercivity in oxygen-exposed cobalt clusters", *Journal of Applied Physics*, vol. 95, no. 7, pp. 3757–3760, 2004.
- [33] Y. Xu, J. Wang, "Direct Gas-Phase Synthesis of Heterostructured Nanoparticles through Phase Separation and Surface Segregation", *Advanced Materials*, vol. 20, no. 5, pp. 994–999, 2008.
- [34] G. Li, Q. Wang, D. Li, X. Lü, J. He, "Structure evolution during the cooling and coalesced cooling processes of Cu–Co bimetallic clusters", *Physics Letters A*, vol. 372, no. 45, pp. 6764–6769, 2008.
- [35] Y. Xu, J. Wang, "FeCo–Au core-shell nanocrystals", *Applied Physics Letters*, vol. 91, no. 23, pp. 233107, 2007.
- [36] H. Sato, O. Kitakami, T. Sakurai, Y. Shimada, Y. Otani, K. Fukamichi, "Structure and magnetism of hcp-Co fine particles", *Journal of Applied Physics*, vol. 81, no. 4, pp. 1558–1862, 1997.
- [37] J. A. González, J. P. Andrés, J. A. Toro, P. Muñiz, T. Muñoz, O. Crisan, et al., "Co–CoO nanoparticles prepared by reactive gas-phase aggregation", *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 11, no. 8, pp. 2105–2111, 2008.
- [38] M. Hashim, N. Soltani, I. Ismail, P. Vaziri, M. Navaseri, R. Sabbaghizadeh, et al., "Magnetic-Property Enhancement of Sized Controlled Cobalt-Gold Core-Shell Nanocrystals", *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, vol. 7, no. 4, pp. 1799–1810, 2012.
- [39] X. Nie, J. C. Jiang, E. I. Meletis, L. D. Tung, L. Spinu, "Synthesis, structure, and magnetic properties of ϵ -Co nanocrystalline

- thin films and annealing effects", *Journal of Applied Physics*, vol. 93, no. 8, pp. 4750, 2003.
- [40] M. Alden, S. Mirbt, H. L. Rosengaard, M. N. Skriver, B. Johansson, "Surface magnetism in iron, cobalt, and nickel", *Physical Review B*, vol. 46, no. 10, pp. 6303–6312, 1992.
- [41] M. Cavalier, M. Walls, I. Lisiecki, M.-P. Pileni, "How can the nanocrystallinity of 7 nm spherical Co nanoparticles dispersed in solution be improved?", *Langmuir: The ACS Journal of Surfaces and Colloids*, vol. 27, no. 8, pp. 5014–20, 2011.

CAPÍTULO 5

Fabricación de NPs por
el sistema MICS

5.1 Introducción

La fabricación de materiales a nanoescala con nuevas características derivadas de su reducido tamaño [1–4] y diseño específico, es un requisito previo para su uso con éxito en las próximas generaciones de sistemas nanotecnológicos, como por ejemplo: grabación magnética, detección, diagnóstico y biomedicina [5–8]. Por estas razones una gran variedad de métodos de síntesis de nanopartículas han sido desarrollados [9–14]. En la actualidad, proporcionar nuevos sistemas de producción es uno de los principales objetivos de la nanotecnología y su éxito dependerá de la capacidad de complementar las tecnologías actuales antes de sustituirlas [15].

Entre los diferentes métodos para la producción de nanopartículas (NPs), la síntesis en fase gas comprende técnicas bien conocidas, que hacen posible la producción de una extensa variedad de partículas de tamaño nanométrico [16–19]. Estos métodos de fabricación permiten la producción continua de NPs con una amplia gama de tamaños (desde unos pocos nanómetros a decenas de nanómetros) [20–23]. Los procesos de síntesis en fase gas se han estudiado ampliamente [24–28]. Con un especial énfasis en el rendimiento de la producción de NPs. Por otro lado, las técnicas de fase gas tienen el valor intrínseco añadido de producir partículas de gran pureza química. Esto se debe a que las NPs se forman en una atmósfera controlada y se evita así la presencia de contaminantes perjudiciales para las propiedades eléctricas y magnéticas [29–31].

En sus trabajos pioneros, Haberland y otros [32] desarrollaron un sistema de fabricación de NPs en fase vapor usando una fuente de pulverización catódica (sputtering) con magnetrón. Tal modelo de fuente de condensación de gas o Ion Cluster Source (ICS) ha atraído mucha atención en las últimas décadas para la síntesis de NPs [33]. El sistema ICS es el quipo empleado para la fabricación de NPs núcleo@corteza Co@Au estudiadas en el capítulo 3.

Se han reportado varias modificaciones al diseño base de la ICS. La mayoría de ellas se han orientado a la generación de altos

flujos de NPs [34–36] y tratamientos térmicos posteriores para la generación de partículas magnéticas con estructura cristalográfica específica y alta anisotropía magnética [37–39]. Otras modificaciones de las ICS se han desarrollado con el fin de controlar la oxidación de las NPs [40], enfocar el haz de NPs mediante lentes aerodinámicas [41], controlar la energía cinética de las NPs [19] y permitir la operación de la fuente a temperatura ambiente [42], entre otras.

A pesar de que la ICS es muy versátil para la fabricación de NPs, este sistema no permite el ajuste continuo y fácil de la composición química de las NPs, ya que esta es idéntica o muy próxima a la del blanco empleado en la pulverización catódica [43]. En ese sentido la modificación de la composición química de las NPs requiere la sustitución del blanco de pulverización química para cada estequiometría deseada de las NPs. Sorprendentemente, pocos trabajos han sido publicados sobre las modificaciones de ICS con el fin de controlar in situ, el ajuste de la composición química y estructura de las NPs generadas. Pellarin y otros han utilizado un láser de doble ablación para generar NPs $(C_{60})_nSi^+_m$ a partir de dos blancos independientes de C_{60} y silicio [44,45]. Sumiyama y otros emplearon dos fuentes de pulverización para producir NPs tipo núcleo@corteza de $Co@CoO$ y $Co@Si$ [46]. En estos diseños, las posiciones de los blancos de pulverización son fijos y por lo tanto no se pueden utilizar como parámetro para modificar el tamaño de las NPs como sucede en una ICS estándar [19,35–37]. Otro diseño es el presentado por Cassidy y otros en el que NPs de Si son fabricadas en una ICS conectada a una cámara de recubrimiento que emplea un magnetron sputtering con un blanco de Ag [47]. A su paso por esta cámara las NPs son recubiertas por átomos de Ag. Con este sistema no se controla la estructura de las NPs, lo que conduce a la producción de NPs con múltiples núcleos y en algunos casos sin recubrimiento.

Con el fin de superar las limitaciones de la ICS, se desarrolló la fuente de agregados múltiple o Multiple Ion Cluster Source (MICS) [48]. En este nuevo diseño de fuente, el único magnetron de dos pulgadas se ha sustituido por 3 magnetrones de una pulgada, que se cargan con diferentes blancos de pulverización. Dado que cada

magnetron puede ser operado de forma individual (cada uno tiene su propia entrada de gas de pulverización, conexión eléctrica, sistema de posicionamiento y sistema de refrigeración), la densidad de los iones extraídos de cada blanco de pulverización se puede ajustar y por lo tanto la estequiometría de las NPs resultantes [49].

En este capítulo mostraremos cómo se puede utilizar la MICS para fabricar NPs de alta calidad con diferentes estructuras y estequiometrías en un solo paso. En particular, se muestra que, además de generar NPs aleadas con estequiometría controlada, en la MICS es posible fabricar en un solo paso NPs con estructura tipo núcleo@corteza. Asimismo mostraremos que los átomos del núcleo y la corteza de las NPs pueden ser fácilmente invertidos, evitando las limitaciones intrínsecas de los métodos químicos.

En la primera parte de este capítulo se estudiará la correlación no trivial entre los parámetros de fabricación de NPs de un solo elemento: Co y Au, empleando un único magnetron de la MICS. Se presenta la evolución del tamaño de las NPs, así como la eficiencia del proceso en términos de tasa de depósito de NPs y tasa atómica como una función de la potencia aplicada, flujo de argón aplicado al magnetron, flujo total de argón y tiempo de depósito. En la figura 1 se ilustra en términos generales la estructura de este capítulo. En la figura 1(a-b) se muestra la capacidad de fabricar NPs de Co (color azul) y Au (color amarillo) de forma independiente. En la figura 1(c) se ilustra cómo, variando las posiciones, el número y potencias de los magnetrones que participan en la fabricación de las NPs, es posible generar NPs con estructura deseada. Se estudiarán NPs CoAu de tipo aleación, NPs con estructuras Co@Au y Au@Co. Por último se presentará un sistema de multicorteza, donde se emplean los tres blancos de la MICS cargados con Co/Au/Ag para formar NPs del tipo Co@Ag@Au. Para cada sistema de NPs, se estudiarán sus principales características como morfología, tamaños, estructura, características cristalográficas, estequiometría y propiedades magnéticas empleando técnicas de AFM, TEM, XPS y SQUID.

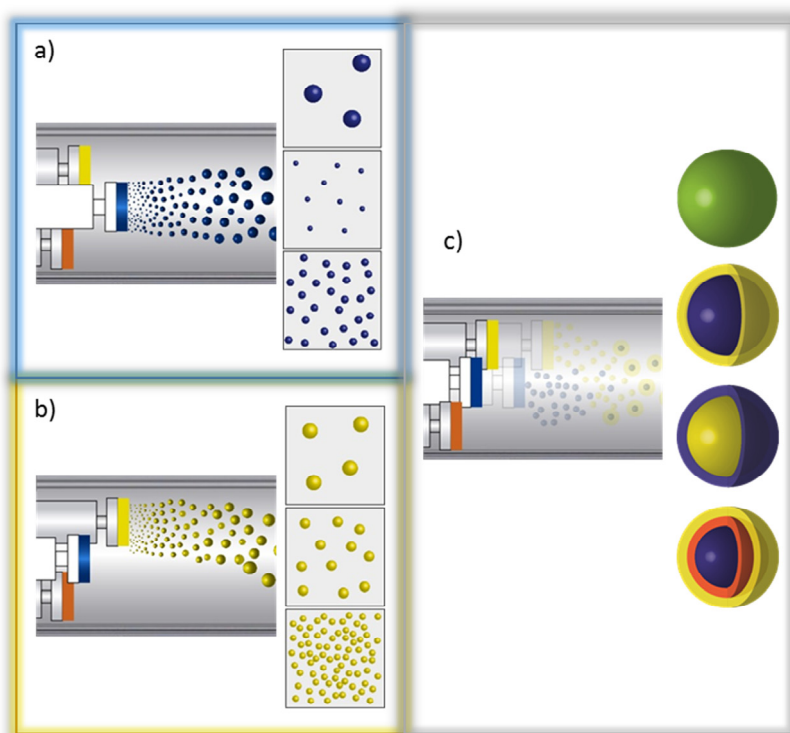


Figura 1. Estructura del capítulo 4. a-b) fabricación independiente de NPs de Co y Au variando los parámetros de crecimiento. c) Fabricación y estudio de NPs tipo aleación, Núcleo@Corteza y multiCorteza.

5.2 Análisis de los parámetros de fabricación para NPs de cobalto.

Para este estudio se realizaron 4 series de depósitos de NPs de Co. En cada serie se varió un parámetro de fabricación manteniendo los otros constantes. Los parámetros que se variaron para cada serie fueron los siguientes: (1) potencia aplicada al magnetron de Co (P_{Co}), (2) flujo de argón aplicado al magnetron Co (Φ_{Co}), (3) flujo de argón total (Φ_{Total}), y (4) longitud de agregación (L_{Co}), definida como la distancia entre la cabeza del magnetron y el diafragma salida de la zona de agregación. Para este estudio se fijaron las longitudes de agregación de los magnetrones de Au y Ag ($L_{Au} = 175$ mm y $L_{Ag} = 172$ mm).

Dos sub-series de muestras fueron fabricadas para estudiar la influencia de la potencia aplicada al magnetron de Co sobre el tamaño y densidad de NPs. Para ambas sub-series con P_a y P_b , se emplearon la misma $L_{Co} = 150$ mm y $\Phi_{Total} = 80$ sccm. Para la sub-serie P_a se utilizó $\Phi_{Co} = 5$ sccm, y para la sub-serie P_b , $\Phi_{Co} = 30$ sccm. En la Tabla 1, se muestran los valores de los parámetros utilizados para ambas series.

Serie en función de la potencia aplicada en el magnetron de Co

Parámetros: Sub-serie P_a

P (W)	Φ (sccm)			L (mm)		
Co	Co	Au	Ag	Co	Au	Ag
4	5	37.5	37.5	150	175	172
5						
6						

Parámetros: Sub-serie P_b

P (W)	Φ (sccm)			L (mm)		
Co	Co	Au	Ag	Co	Au	Ag
5	30	25	25	150	175	172
8						
10						
12						

Tabla 1. Parámetros de fabricación de NPs de Co.

A través de un análisis sistemático de varias imágenes de AFM para cada serie y siguiendo el protocolo que fue descrito en el capítulo 3, se determinaron la altura promedio de las NPs y las tasas de depósito ($NPs/\mu m^2s$). En la figura 2(a,c) se muestra a modo de ejemplo, dos imágenes de AFM de la sub-serie P_b , de NPs crecidas con potencias de 8 W y 12 W. Las imágenes muestran que las NPs están distribuidas al azar en los sustratos de silicio y que la mayoría

no se encuentran en contacto, lo que permite un conteo y análisis individual de las NPs. Para este caso se observa que el aumento de la potencia aplicada al magnetrón, induce un aumento la tasa de depósito. En la figura 2(b,d) se muestran las distribuciones de tamaños para las muestras depositadas con potencias de 8 y de 12 W, extraídas de varias imágenes de AFM como las mostradas en la figura 2(a,c). Se observa un incremento de la tasa de depósito y el tamaño promedio de las NPs con el aumento de la potencia.

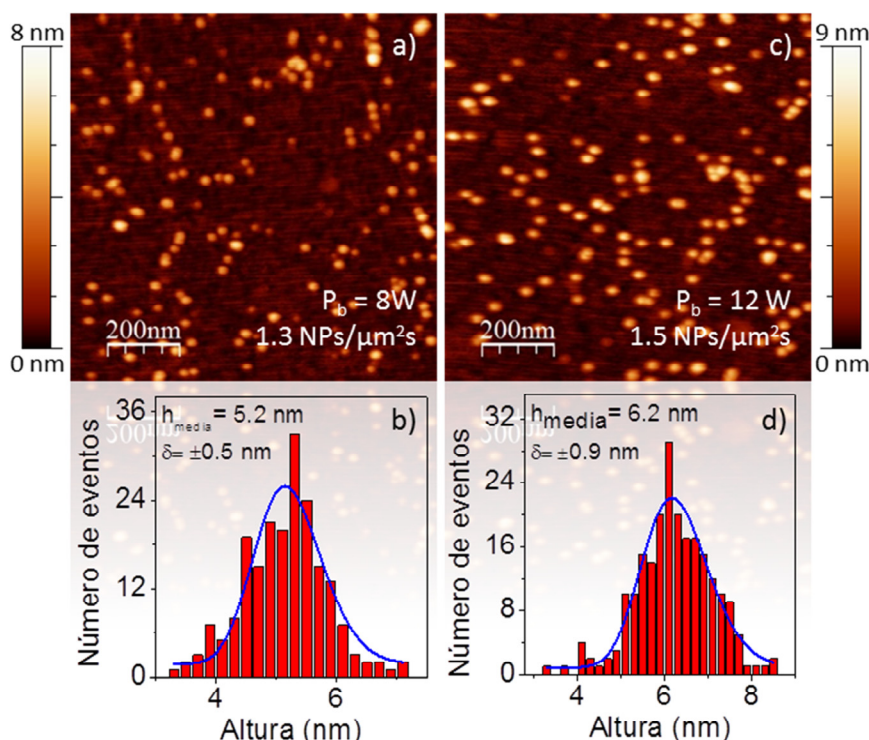


Figura 2. Imágenes de AFM e histogramas de altura de NPs de Co depositadas con una potencia de 8 W (a,b) y 12 W (c,d).

La evolución del tamaño medio y la tasa de depósito correspondientes a las series P_a y P_b se muestran en la figura 3. En esta gráfica se puede observar que el tamaño medio de las NPs aumenta con un incremento de la potencia aplicada en ambas series (figura 3(a-b)). Por otro lado, se observa que la evolución de la tasa de depósito es diferente para cada caso. Mientras que la tasa

disminuye con el incremento de la potencia para la serie P_a (la sub-serie con más bajo Φ_{Co} y P), la tasa de depósito en la serie P_b se comporta de manera distinta.

Como se describió en el capítulo 2, la morfología de las NPs y su tasa de fabricación, dependen de las características del gas supersaturado que está formado a partir del proceso de pulverización catódica del blanco [12]. En este caso, el aumento de la potencia aplicada al magnetrón de Co, produce un incremento del ritmo de pulverización y un aumento de átomos de Co en el gas supersaturado. Este aumento induce, según las condiciones, un incremento del tamaño y/o del ritmo de depósito de las NPs. Al lado derecho de la imagen 3, se ilustra el comportamiento de esta serie. Los símbolos $P\downarrow$ y $P\uparrow$ simbolizan bajas y altas potencias, respectivamente. El gas de argón se representa de color verde y el Co de color azul. Además de gas de pulverización, el Ar también cumple funciones de gas de agregación. En la figura 3(d) se ilustra el comportamiento de la serie P_a . Al presentar un bajo flujo de Ar comparado con la serie P_b , se genera una presión baja en la zona de agregación, originando un mayor tiempo en la formación de NPs, lo que produce NPs más grandes. Este efecto se evidencia al comparar el rango de tamaños entre las sub-series P_a y P_b . La influencia del flujo de argón sobre el proceso de crecimiento será estudiado más a fondo en las siguientes series. El aumento de la potencia aplicada al magnetrón incrementa el número de átomos de Ar ionizados (flechas amarillas en la ilustración) y con esto el proceso de pulverización. Por otra parte, reduce la participación del gas de Ar como gas de agregación, por lo que la tasa de crecimiento disminuye e incrementa el tamaño de las NPs tal como se observa en la figura 3(a).

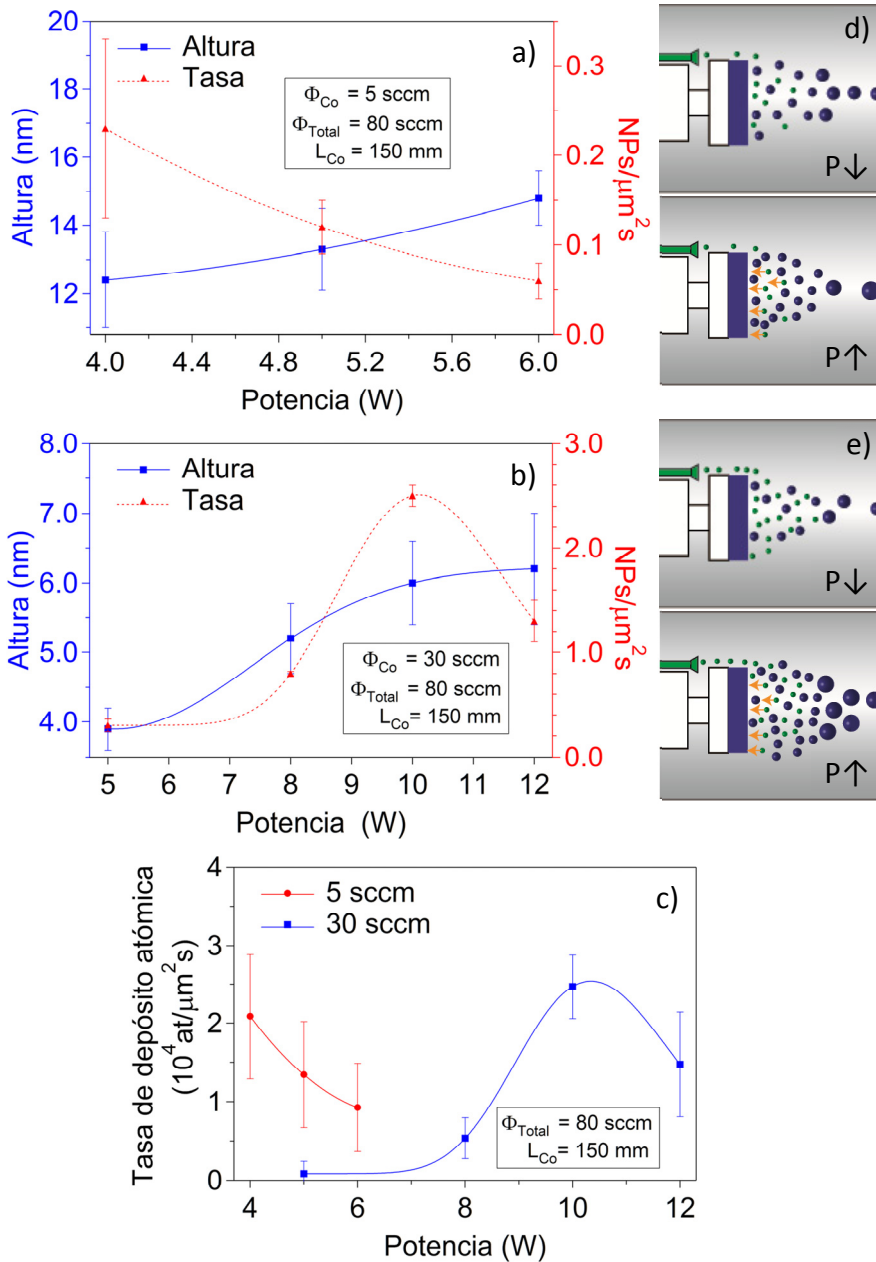


Figura 3. Evolución del tamaño medio y tasa depósito de NPs de Co como una función de la potencia aplicada al magnetrón, para un flujo de argón en el magnetrón constante de (a) 5 sccm y (b) 30 sccm. c) Tasa de depósito atómica como una función de la potencia aplicada al magnetrón extraída de a y b. Ilustraciones del proceso de crecimiento para la serie d) P_a y e) P_b .

La figura 3(e) ilustra el proceso de crecimiento de la sub-serie P_b . Como Φ_{Co} es mayor en esta serie que la serie P_a , el tiempo de agregación es menor y también el tamaño medio de las NPs. El aumento de la P en el magnetrón incrementa el número de átomos de Ar que participan en el proceso de pulverización. A diferencia de la sub-serie P_a en este caso se tiene un mayor número de átomos de Ar. El proceso de formación de las NPs posee suficiente cantidad de átomos de Ar como gas de agregación para estabilizar las NPs. Como se indicó en el capítulo 2.2.1 los átomos de Ar como gas de agregación son necesarios para tomar el exceso de energía resultante de la formación de las NPs y dar estabilidad a las NPs formadas. Con estas condiciones se incrementa la tasa de depósito y el tamaño de las NPs. A mayor potencia, más átomos de Ar son ionizados y menos participan como gas de agregación, lo que reduce la tasa de crecimiento de las NPs y por ende la tasa de depósito disminuye. Este efecto se observa en la figura 3(b), que presenta un máximo en la tasa de depósito. Este máximo representa el equilibrio óptimo entre las funciones de gas de pulverización y gas de agregación del argón para la tasa de depósito. En la figura 3(c) se muestra la evolución de la tasa de depósito atómica para las series P_a y P_b . Se debe notar que el comportamiento de la tasa atómica de depósito es el resultado del tamaño medio y la tasa de depósito de las NPs. Se puede apreciar que esta tasa puede ser controlada empleando la potencia y el flujo aplicado al magnetrón.

Para el estudio de la influencia del flujo de argón, se fabricaron dos series de muestras. Para la serie Φ_{Co} , se varió el flujo en el magnetrón de cobalto, manteniendo constante el Φ_{Total} a 80 sccm ($\Phi_{Total} = \Phi_{Co} + \Phi_{Au} + \Phi_{Ag}$). Para la serie Φ_{Total} , se mantuvo $\Phi_{Co} = 10$ sccm y se varió el Φ_{Total} . En ambos casos, $P_{Co} = 5$ W y $L_{Co} = 150$ mm. Los parámetros utilizados para la fabricación se proporcionan en la Tabla 2. A continuación se presentan los resultados de la serie Φ_{Co} . Al igual que en la serie anterior (serie con variación de la potencia), se realizó el análisis AFM de todas las muestras y se extrajeron los histogramas de aturas. La figura 4 presenta dos imágenes representativas de AFM de la serie Φ_{Co} y sus respectivos histogramas de alturas. Se observa que las NPs depositas con un $\Phi_{Co} = 5$ sccm presentan una tasa de depósito bajo, 10 veces menor que para el caso de NPs producidas con $\Phi_{Co} = 20$ sccm (figura 4(a,b)). En

cambio, el tamaño de las NPs depositadas con $\Phi_{Co} = 5$ sccm es aproximadamente el doble que las NPs depositadas a 20 sccm. Los resultados de toda la serie de Φ_{Co} se muestran en la figura 5.

Serie en función del flujo de argón

Serie Φ_{Co}

Φ (sccm)			P (W)	L (mm)		
Co	Au	Ag	Co	Co	Au	Ag
5	37.5	37.5	5	150	175	172
20	30	30				
40	20	20				

Serie Φ_{Total}

Φ (sccm)			P (W)	L (mm)		
Co	Au	Ag	Co	Co	Au	Ag
10	15	15	5	150	175	172
	25	25				
	35	35				
	45	45				
	55	55				

Tabla 2. Parámetros de fabricación de NPs de Co.

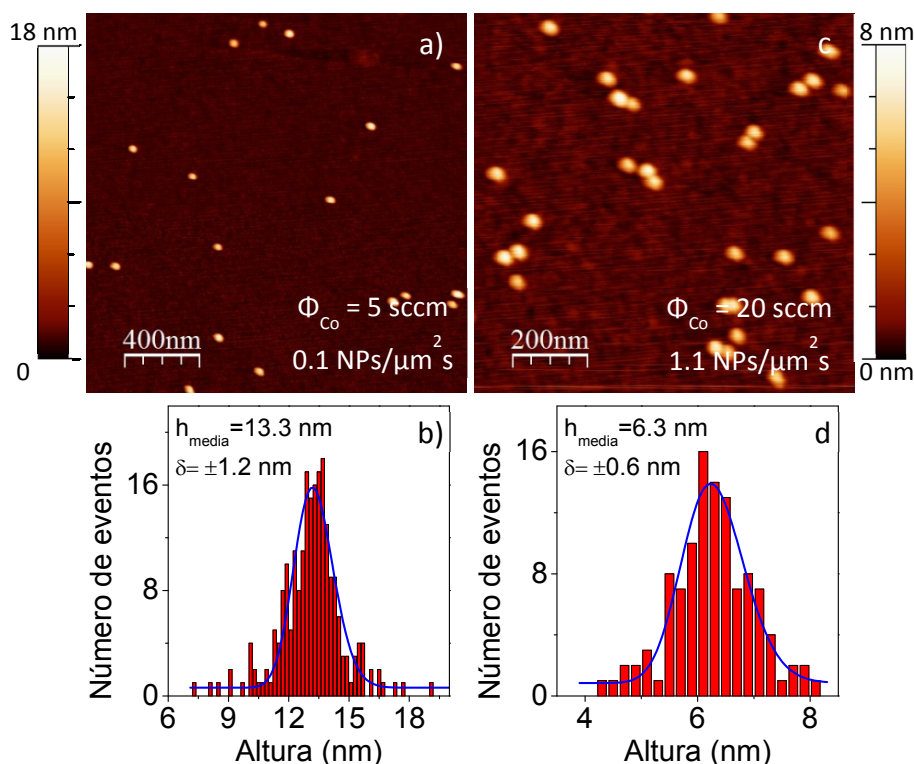


Figura 4. Imágenes de AFM e histogramas de altura de NPs de Co depositadas con un $\Phi_{Co} = 5$ sccm (a,b) y $\Phi_{Co} = 20$ sccm (c,d).

La Figura 5(a) muestra claramente una disminución del tamaño medio de las NPs y un incremento de la tasa de depósito con el aumento de Φ_{Co} . Se observa que ambas evoluciones no son lineales. La tasa de depósito atómica resultante se muestra en la figura 5(b) y presenta una evolución lineal, que disminuye con Φ_{Co} . En la parte derecha de la figura 5 se ilustran los procesos de formación de las NPs, para los casos de bajo Φ_{Co} ($\Phi_{Co\downarrow}$) y alto Φ_{Co} ($\Phi_{Co\uparrow}$). Como se estudió en el capítulo 2, en el proceso de pulverización, cuanto menor es la presión, mayor es el recorrido libre medio, por tanto, mayor la energía con la que los iones de argón alcanzan el blanco. Sin embargo, si la presión es demasiado baja, no existen suficientes iones por lo que la descarga se extingue rápidamente, lo que hace imposible la formación del gas supersaturado. Al tener un bajo Φ_{Co} , la eficiencia de la pulverización es baja, produciendo un gas poco saturado de átomos de Co, lo que

genera una baja tasa de formación de NPs como se observa en la figura 5(c).

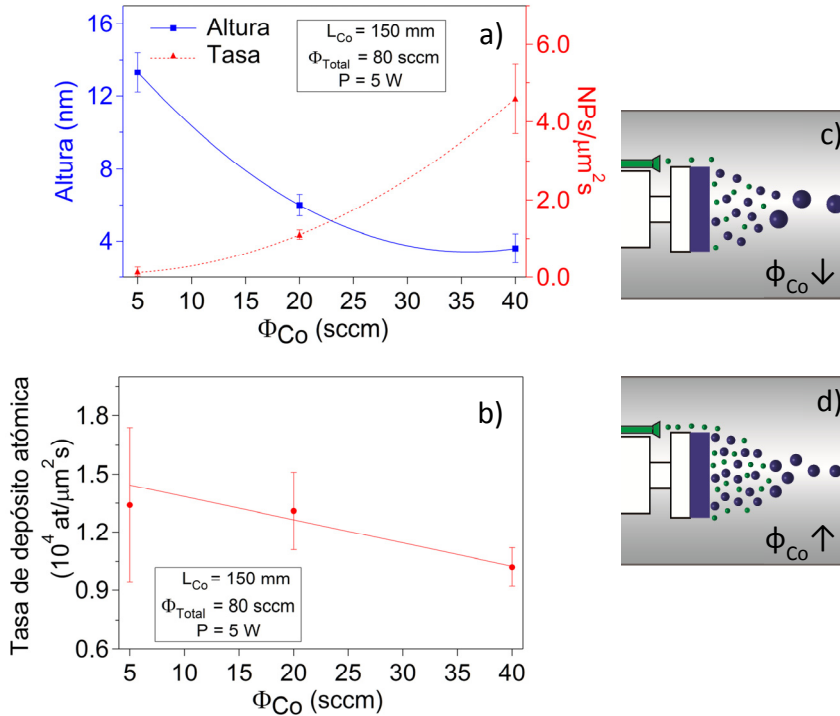


Figura 5. a) Variaciones del tamaño medio, tasa de depósito y b) tasa de depósito atómica de NPs de Co en función del Φ_{Co} . Ilustración del proceso de crecimiento para c) bajos y d) altos Φ_{Co} .

El aumento del flujo de Ar en el magnetrón de Co induce un incremento en el proceso de pulverización. El gas con mayor saturación de átomos de Co conduce al incremento de la tasa de formación de NPs. En cuanto al proceso de agregación y formación de las NPs, el gas de Ar posee la función importante como gas de agregación. El aumento de Φ_{Co} incrementa la formación de NPs produciendo una mayor tasa de depósito. Por otra parte, el aumento de Φ_{Co} disminuye el tiempo de formación de las NPs en la zona de agregación lo que reduce el tamaño de las NPs, tal y como se observa en la figura 5(a). En conclusión, un bajo Φ_{Co} , figura 5(c), incrementa el tiempo de crecimiento en las NPs, lo que genera

partículas más grandes, aunque con una tasa de depósito baja. En cambio, al tener un alto Φ_{Co} , figura 5(d), además de provocar un aumento en la formación de NPs, induce un incremento en el gradiente de presión entre el magnetrón y el diafragma de salida de la zona de agregación, lo que conduce a una tasa de depósito mayor con NPs más pequeñas.

A continuación se presentan los resultados de la serie Φ_{Total} . En la figura 6 se muestran dos resultados representativos de AFM y sus respectivos histogramas de alturas. Claramente se observa que para un $\Phi_{Total} = 40$ sccm (figuras 6(a,b)), las NPs presentan una tasa de depósito y un tamaño promedio menor que las NPs fabricadas con $\Phi_{Total} = 80$ sccm (figura 6(c,d)). Ya que Φ_{Co} y la potencia aplicada son constantes para esta serie, el cambio de la tasa de depósito y tamaño de las NPs, se debe al aumento del flujo de Ar en los magnetrones de Au y Ag.

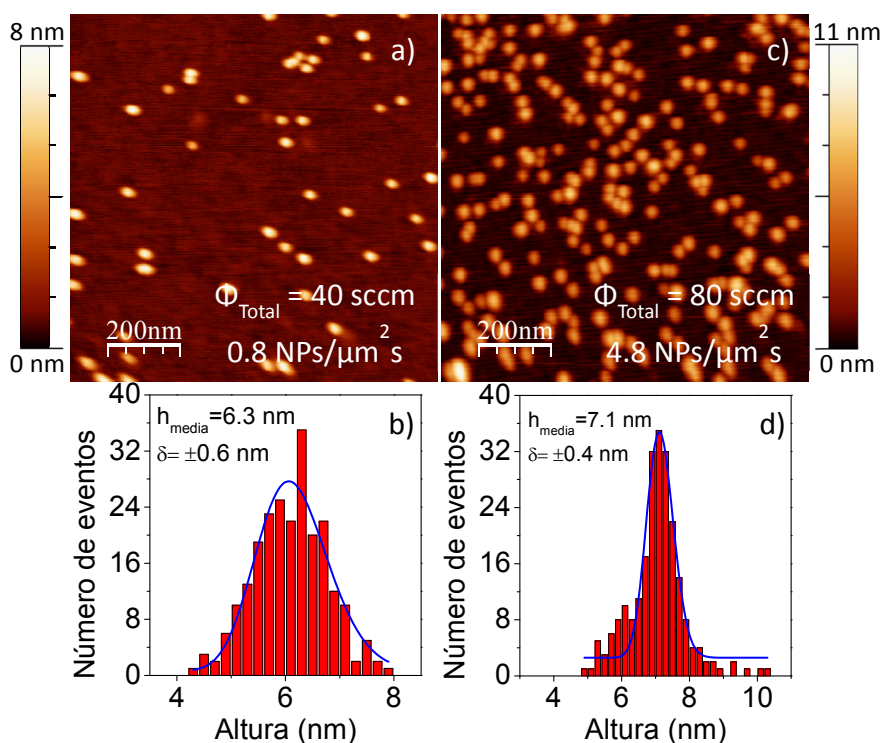


Figura 6. Imágenes de AFM e histogramas de alturas de NPs de Co, depositadas con $\Phi_{Total} = 40$ sccm (a,b) y $\Phi_{Total} = 80$ sccm (c,d).

La evolución del tamaño medio y la tasa de depósito de la serie Φ_{Total} se muestran en la figura 7. Al comparar los resultados de esta serie (figura 7), con los resultados de la serie Φ_{Co} (figura 5), se observan claras diferencias. Mientras que en ambas series se nota un aumento de la tasa de depósito, el tamaño medio de las NPs incrementa con el Φ_{Total} , en oposición a lo que sucede en la serie Φ_{Co} . Además la tasa de depósito atómica incrementa con el aumento de Φ_{Total} . Para explicar estas diferencias podemos asumir que la distancia entre el magnetron de Co y los otros magnetrones (de Au y Ag) es lo suficientemente grande de manera que el Ar proveniente de los magnetrones de Au y Ag no participan de forma relevante en el proceso de pulverización del blanco de Co. Por lo tanto se asume que el Ar introducido por los magnetrones de Au y Ag actúa principalmente como gas de agregación.

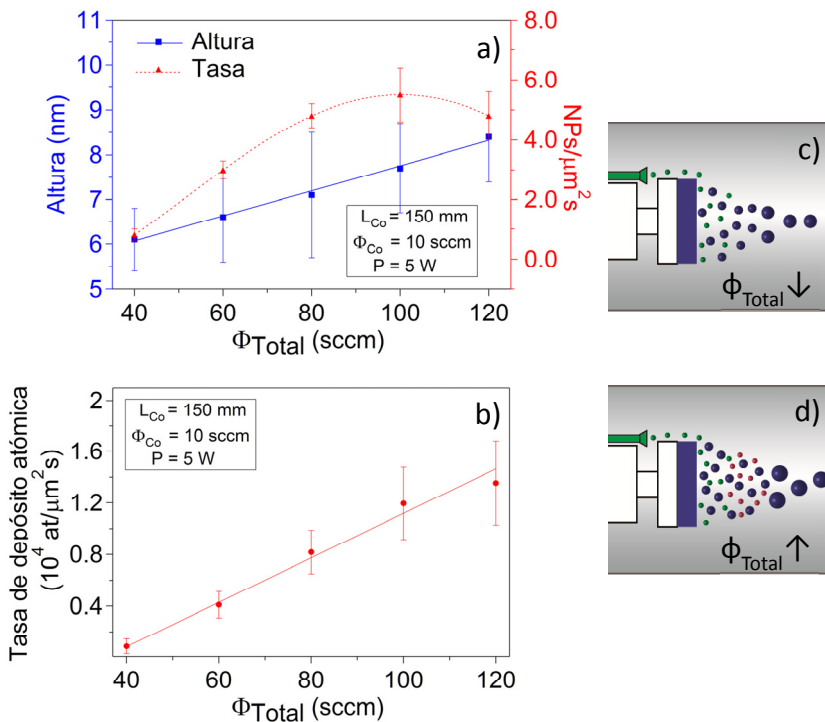


Figura 7. a) Variaciones del tamaño medio, tasa de depósito y b) tasa de depósito atómica de NPs de Co en función de Φ_{Total} . En ambos casos $\Phi_{\text{Co}} = 10 \text{ sccm}$. Ilustraciones del proceso de crecimiento de NPs para c) bajo y d) alto Φ_{Total} .

En la ilustración mostrada en la figura 7(c), se observa la formación de NPs sin un gas de agregación adicional, tal como se ha estudiado anteriormente. La introducción de flujos de Ar en los magnetrones de Au y Ag, debido a su intervención como gases de agregación, produce un incremento de la tasa de depósito. Este efecto se ilustra en la figura 7(d), donde el gas de agregación adicional se muestra de color rojo. Al seguir aumentado el flujo de los magnetrones de Au y Ag, la diferencia de presión entre la zona de agregación y el orificio de salida, origina la reducción del tiempo de formación de las NPs, ocasionando una reducción de su tamaño. Este comportamiento se observa en la figura 7(a), donde la tasa de depósito de las NPs crece con el Φ_{Total} hasta un máximo ($\Phi_{\text{Total}} = 100$ sccm), que representa el punto de equilibrio entre el proceso de nucleación y el tiempo de crecimiento.

La última serie de muestras se ha elaborado con el fin de estudiar la influencia de la longitud de agregación L_{Co} del cobalto. Para esta serie se mantuvieron constantes $P_{\text{Co}} = 10$ W, $\Phi_{\text{Total}} = 80$ sccm y $\Phi_{\text{Co}} = 30$ sccm. Los parámetros de crecimiento de la serie se presentan en la Tabla 3. En la figura 8 se muestran dos imágenes representativas de AFM y sus respectivos histogramas de alturas. Se observa que la tasa de depósito es mayor para $L_{\text{Co}} = 120$ mm que para $L_{\text{Co}} = 170$ mm, mientras que la tendencia es inversa en cuanto a tamaño promedio de nanopartícula.

Serie en función de la distancia de agregación del magnetron de Co

L (mm)			Φ (sccm)			P (W)
Co	Au	Ag	Co	Au	Ag	Co
170	175	172	30	25	25	10
150						
120						
90						
75						

Tabla 3. Parámetros de fabricación de NPs de Co en función de la longitud de agregación del magnetron de Co (L_{Co}).

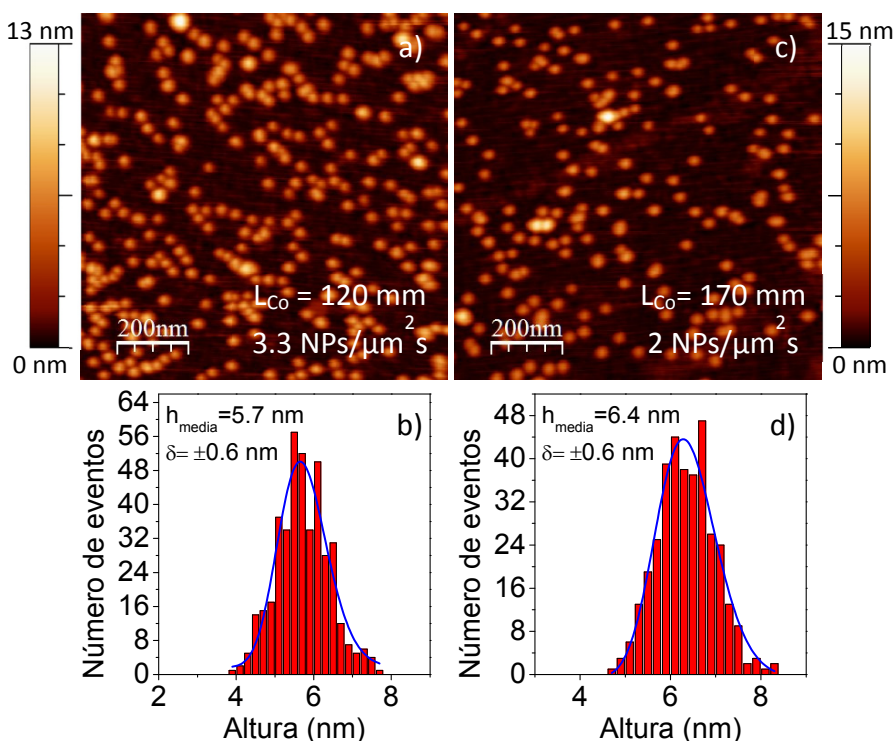


Figura 8. Imágenes de AFM e histogramas de alturas de NPs de Co depositadas con un $L_{Co} = 120$ mm (a,b) y $L_{Co} = 170$ mm (c,d).

Los resultados de los análisis de AFM e histogramas de toda la serie están representados en la figura 9. De la figura 9(a) se deduce que el tamaño medio de las NPs es casi una función lineal creciente de L_{Co} . Este comportamiento es similar al de una ICS estándar, aunque el rango de tamaño es más pequeño en el caso de la MICS. Por otro lado, se observa que la tasa de depósito (figura 9(a)) alcanza un máximo y luego disminuye, lo que indica que la eficiencia máxima se obtiene en $L_{Co} \approx 130$ mm. El comportamiento observado de la tasa de depósito influye fuertemente en la tasa de depósito atómica que alcanza un máximo alrededor de $L_{Co} \approx 140$ mm (figura 9(b)). En la figura 9(c-e) se ilustra el comportamiento para esta serie. El tamaño y distancias de los elementos que componen las ilustraciones no se encuentran a escala. Se debe tener presente que el proceso de fabricación de NPs no tiene una eficiencia del 100%. En otras palabras, no todo el material pulverizado que compone el gas supersaturado, en este caso de Co, formará NPs, ya

que una parte, aunque mínima, se condensará en las paredes de la zona de agregación.

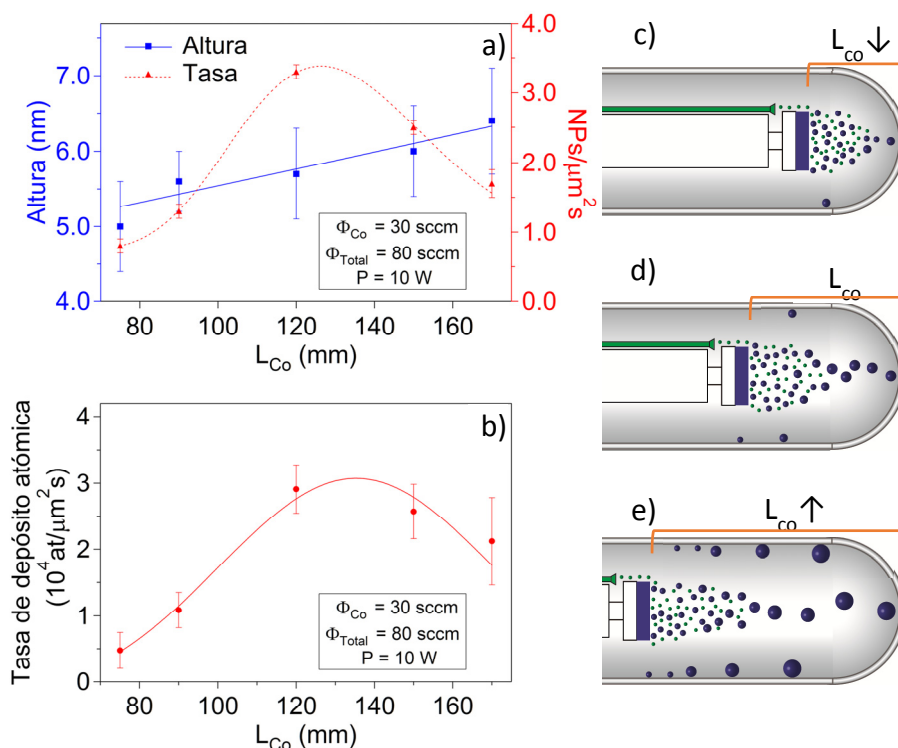


Figura 9. (a) Evoluciones del tamaño medio, tasa de depósito y b) tasa de depósito atómica de NPs de Co en función de la posición del magnetrón en la zona de la agregación. Ilustraciones del proceso de formación de NPs para c) bajos, d) medios y e) altos L_{Co} .

Esta pérdida de material se muestra en las ilustraciones, donde NPs de Co en azul se encuentran pegadas a las paredes de la zona de agregación. Al aumentar L_{Co} , se incrementa el recorrido de agregación y en consecuencia la probabilidad de condensación en las paredes de la zona de agregación. Otro importante factor que interviene en esta serie, es el tiempo de permanencia de las NPs en formación, en la zona de agregación. De acuerdo con la teoría clásica de nucleación (cf. capítulo 2), sólo las NPs con un tamaño por encima de un cierto valor son estables, y pueden ser empleados para iniciar el proceso de crecimiento. Este valor de tamaño denominado

tamaño crítico de nanopartícula depende de las condiciones experimentales (presión, temperatura, sobresaturación, etc.) [50]. Al emplear una L_{Co} muy corta, figura 9(c), las NPs en crecimiento no tienen el tiempo necesario para agregarse, por lo que la tasa de depósito de NPs es baja y el tamaño de las NPs es pequeño. Al aumentar esta distancia, figura 9(d), se incrementa el tiempo de los NPs en formación dentro de la zona de agregación, por lo que más NPs se forman, aumentado la tasa de depósito y su tamaño. Si aumentamos aún más esta distancia, figura 9(e), el tamaño de las NPs aumentará también, aunque como ya se indicó anteriormente, la tasa de depósito disminuye, debido a que parte de estas se depositan sobre las paredes de la zona de agregación.

5.3 Análisis de los parámetros de fabricación para NPs de Oro

Uno de objetivos principales de este capítulo es fabricar NPs multi componente de tipo aleación y núcleo@corteza. En la sección anterior se estudió la eficiencia y comportamiento de uno de los magnetrones cargado con un blanco de Co y en esta sección se presenta los resultados de un estudio similar con un segundo magnetron cargado con un blanco de Au. Para este estudio se realizaron 3 series de depósitos de NPs de Au. Los parámetros que se variaron para cada serie fueron los siguientes: (1) potencia aplicada al magnetron de Au (P_{Au}), (2) flujo de argón aplicado al magnetron Au (Φ_{Au}), y (3) longitud de agregación (L_{Au}). Aunque para este estudio no se esperan grandes diferencias comparadas con el anterior, se debe tener en cuenta que el Au es diamagnético, a diferencia del Co ferromagnético y que la eficiencia del proceso de pulverización varía para cada material por lo que un estudio sistemático de cada blanco es necesario.

A continuación se analiza la serie en función de la potencia aplicada al magnetron de Au. En la tabla 4 se presentan los parámetros de crecimiento que se utilizaron. En la figura 10 se muestra dos imágenes de AFM y sus respectivos histogramas de alturas para dos muestras de la serie P_{Au} . Para este caso se observa

que la tasa de depósito varía bastante con el aumento de la potencia aplicada al magnetron de Au, en cambio el tamaño medio de las NPs varía muy poco con el aumento de la potencia.

Serie en función de la potencia aplicada en el magnetron de Au

P (W)	Φ (sccm)			L (mm)		
Au	Co	Au	Ag	Co	Au	Ag
5	37.5	5	37.5	175	150	172
7						
10						

Tabla 4. Parámetros de fabricación de NPs de Au.

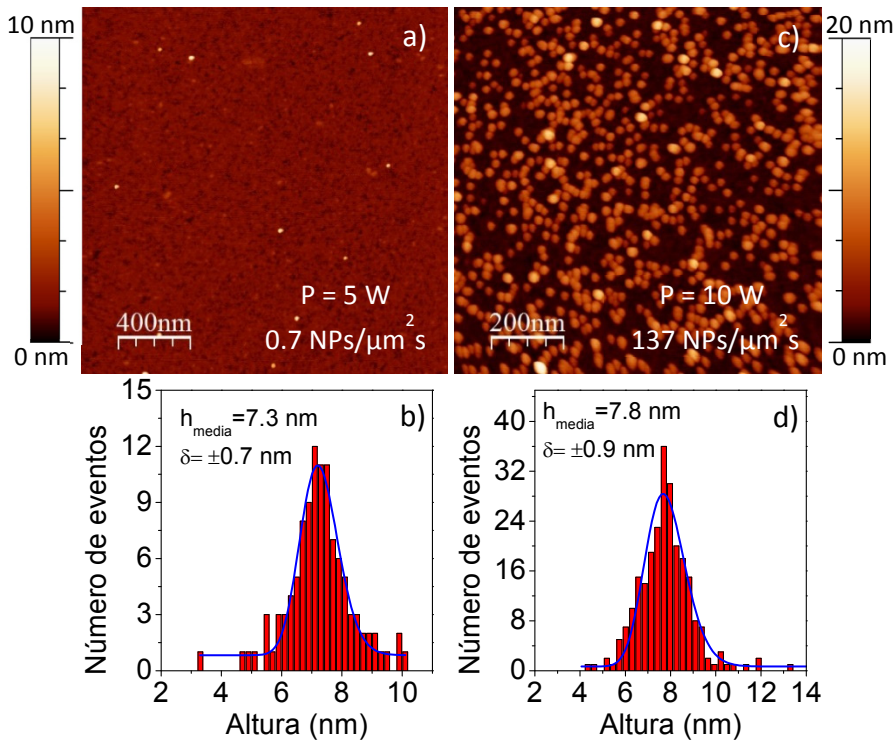


Figura 10. Imágenes de AFM e histogramas de alturas de NPs de Au, depositadas con $P_{\text{Au}} = 5\text{ W}$ (a,b) y $P_{\text{Au}} = 10\text{ W}$ (c,d).

La evolución del tamaño medio y la tasa de depósito de la serie P_{Au} se presentan en la figura 11. Al comparar estos resultados con los obtenidos anteriormente para el caso de NPs de Co en la serie P_b , figura 3(b), se percibe un comportamiento similar, ya que en la figura 11 se observa que la tasa de depósito, y el tamaño medio de las NPs aumenta con P_{Au} . Sin embargo se observa que la tasa de depósito aumenta mucho más con la potencia aplicada en el caso del Au. Esta diferencia se puede explicar con el hecho de que el Au presenta una eficiencia de pulverización aproximadamente doble comparada con la del Co [51].

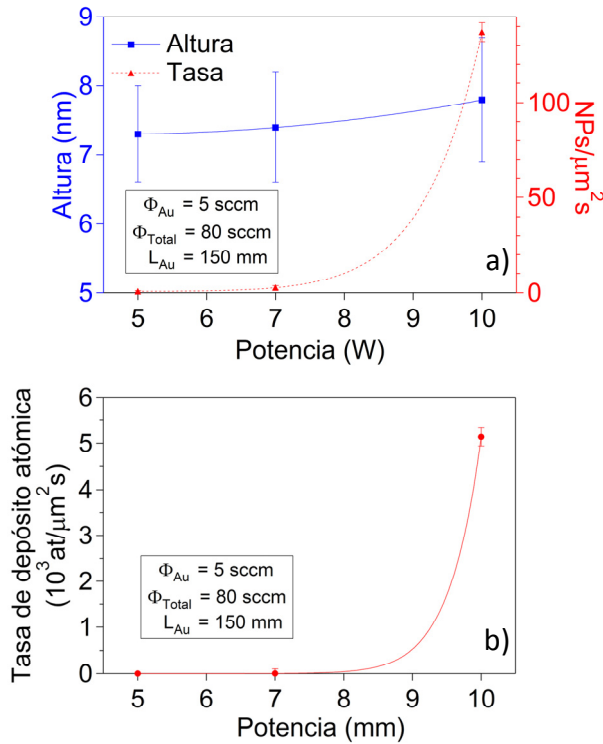


Figura 11. a) Evoluciones del tamaño medio, tasa de depósito y b) tasa de depósito atómica de NPs de Au en función de la potencia aplicada.

Los otros dos parámetros que se estudiaron para el blanco de Au son Φ_{Au} y L_{Au} . Los parámetros de crecimiento empleados para estas series se muestran en la tabla 5. Se realizaron medidas de AFM

en cada muestra, siguiendo el mismo procedimiento que las series anteriores y se obtuvieron el tamaño medio y la tasa de depósito que se presentan en la figura 12.

Para la serie Φ_{Au} , figura 12(a,b), se observa una disminución del tamaño de las NPs y un aumento de la tasa de depósito con el incremento del Φ_{Au} . Este mismo comportamiento se observó en el blanco de Co en la serie Φ_{Co} (figura 5). Los resultados de la serie de L_{Au} se muestran en la figura 12(c,d), se observa que el tamaño de las NPs crece con el incremento de L_{Au} aunque la tasa de depósito disminuye. Este mismo comportamiento se observó en el caso del magnetrón de Co (cf. figura 9).

Serie en función del Φ_{Au}						
Φ (sccm)			P (W)	L (mm)		
Co	Au	Ag	Au	Co	Au	Ag
40	5	35	9	150	120	190
20	20	40				

Serie en función del L_{Au}						
Φ (sccm)			P (W)	L (mm)		
Co	Au	Ag	Au	Co	Au	Ag
40	5	35	10	170	120	190
					140	

Tabla 5. Parámetros de fabricación para las series flujo de argón y posición del magnetrón de Au.

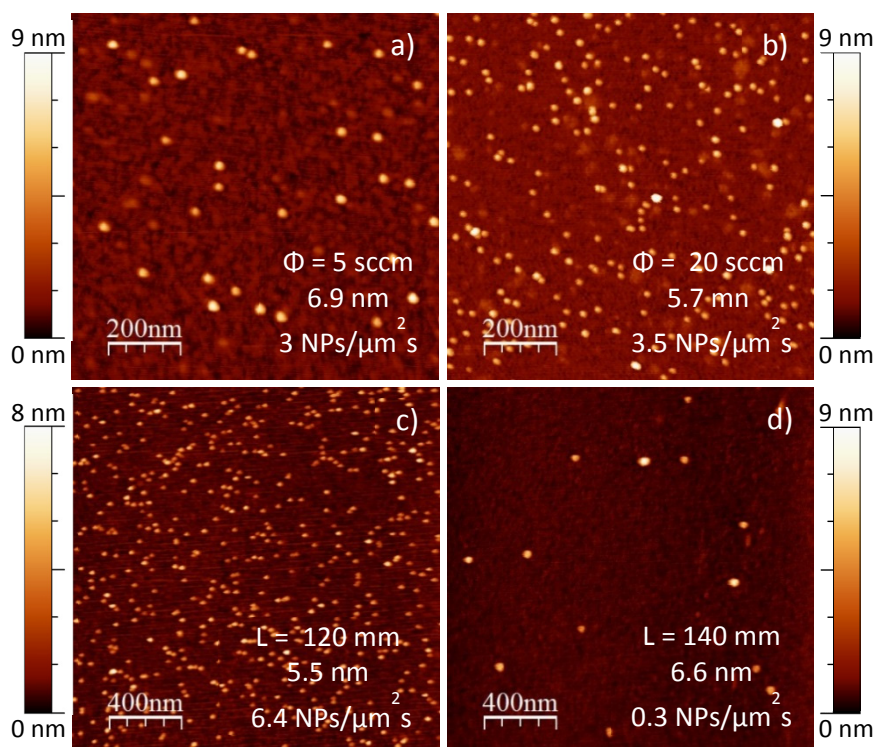


Figura 12. Imágenes AFM de NPs de Au para $\Phi_{Au} = 5$ sccm (a), $\Phi_{Au} = 50$ sccm (b), $L_{Au} = 120$ mm (c) y $L_{Au} = 140$ mm (d).

5.4 NPs CoAu tipo Aleación

El sistema de NPs bimetálicas con aleación de CoAu es el primer sistema que se fabricó en la MICS para este trabajo de investigación. Como veremos a continuación, es posible generar NPs de aleación homogénea con la MICS partiendo de 2 elementos que en principio son inmiscibles en volumen [52].

Para la fabricación de este sistema, se fijaron los parámetros de crecimiento para cada magnetron para obtener una aleación $Co_{50}Au_{50}$. Estos parámetros fueron establecidos en base a las calibraciones independientes de cada magnetron.

Magnet rón	P (W)	Flujos (sccm)			Posición (mm)			Altura (nm)	NPs/ $\mu\text{m}^2\text{s}$	$10^4\text{at}/$ $\mu\text{m}^2\text{s}$
		Co	Au	Ag	Co	Au	Ag			
Au	9	30	20	30	120	120	190	6.6	2.8	2.5
Co	4	30	20	30	120	120	190	3.2	19.5	3.0

Tabla 6. Parámetros de crecimiento y resultados para NPs de Co y Au.

En la tabla 6 se muestran los parámetros de crecimiento para cada sistema independiente y los resultados obtenidos de la caracterización por AFM. En la figura 13 se presentan dos imágenes representativas de cada muestra. Se observa que las NPs de Au tienen un tamaño doble que las de Co. En cambio la tasa de depósito de las NPs de Co es 7 veces más grande que para el Au. Estos resultados hacen que la tasa de depósito atómica sea similares para ambos elementos (cf. tabla 6).

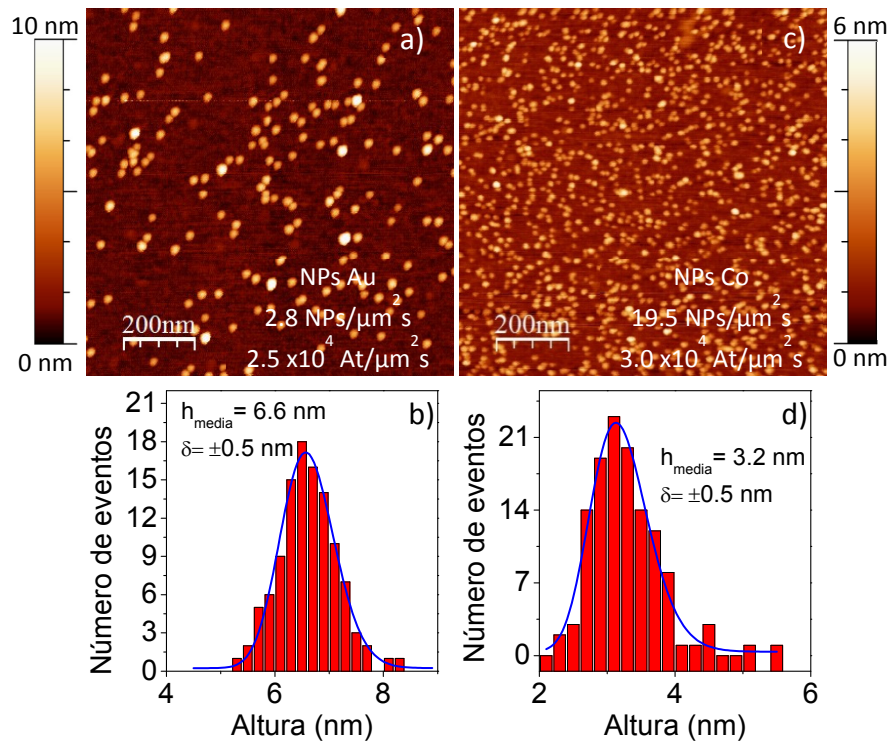


Figura 13. Imágenes de AFM e histogramas de altura de NPs de Au (a,b) y NPs de Co (c,d).

Para este caso en especial, se realizaron medidas XPS de las muestras de NPs de Co y de NPs de Au que fueron analizadas por AFM (cf. figura 13). Este análisis se realizó con el fin de comprobar que el material depositado solo corresponde a los blancos utilizados. Los resultados de XPS se muestran en la figura 14. Se identifican los picos de C, O resultantes de la contaminación atmosférica durante la transferencia de las muestras. La señal de Ta proviene del portamuestras del equipo.

Los espectros XPS para las muestras con NPs de Co y NPs de Au se indican en color azul y amarillo respectivamente. Se observa que las dos muestras presentan los mismos picos pertenecientes a la contaminación ambiental y al portamuestras. En cambio, el pico de Co_{2p} solo se observa en la muestra con NPs de Co y los picos de Au_{4d} y Au_{4f} solo se observan en la muestra con NPs de Au. Este resultado comprueba que las NPs, en cada caso, son extraídas únicamente del magnetrón al que pertenece el blanco.

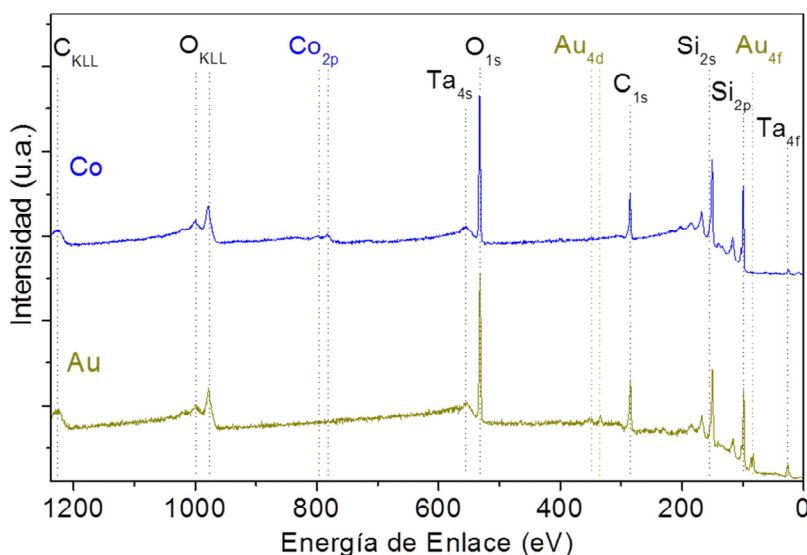


Figura 14. XPS de NPs de Co (color azul) y de NPs de Au (color amarillo).

Muestra/ composición at (%)	O _{1s}	C _{1s}	Si _{2p}	Ta _{4f}	Co _{2p}	Au _{4f}
NPs Co	25.5	24.3	48.5	0.6	1.1	0.0
NPs Au	26.9	32.5	38.4	1.0	0.0	1.2

Tabla 7. Porcentaje de composición atómica de los elementos para NPs de Co y NPs de Au.

En la tabla 7 se muestran los porcentajes de composición atómica de cada muestra. Como se observó en la figura 13, el recubrimiento de NPs sobre los sustrato de silicio es muy bajo, muy por debajo de una capa de NPs, por lo que la señal del Si es alta. Estas características hacen que la señal perteneciente a las NPs de Co y Au sea muy baja, comparada con las otras. En la tabla 7 se indica que la muestra con NPs de Co presenta un 1.1% de Co_{2p} y 0.0% de Au, en cuanto a la muestra con NPs de Au presenta un 0.0% de Co_{2p} y 1.2% de Au.

Es importante analizar el estado químico de las NPs de un solo elemento para poder compararlo con el estado químico de las NPs bimetálicas. En la figura 15(a) se muestra el nivel interno Co_{2p} para NPs de Co (parte superior de la figura) y Au (parte inferior de la figura). Se han utilizado cinco dobletes para ajustar el espectro XPS del Co_{2p}. En el caso del Co metálico este, presenta una separación entre sus dobletes de 15.05 eV y para el caso de sus óxidos de 15.5 eV. El cociente entre los dobletes para los niveles p es de 1:2. Estas separaciones y cocientes se identifican en los dobletes Co 2p_{3/2} y Co 2p_{1/2} mostrados en la figura 15(a). El primer doblete de la componente 2p_{3/2} se localiza en 778.1 eV y corresponde al cobalto metálico. El segundo doblete a 781.2 eV está asociado al óxido de cobalto. El CoO es la forma más común de óxido de cobalto y aparece en este rango de energía de enlace. Otros óxidos de cobalto, tales como Co₂O₃ y Co₃O₄, también presentan su energía de enlace característica en este rango de energía. Muchos autores han reportado la energía característica para estos óxidos, aunque por desgracia la energía exacta de enlace (BE) cambia hasta 0.6 eV de un estudio a otro [53]. Sin embargo, los estudios muestran que el Co³⁺

tiene una energía de enlace más baja que el Co^{2+} . El valor típico para el $\text{Co } 2p_{3/2}$ en el Co_3O_4 es 780.5 eV mientras que el CoO aparece a más altas energías de enlace 781.7 eV [53]. Por lo que el segundo doblete se identifica como CoO . Además, el Co^{2+} en el CoO tiene satélites característicos en 786.6 eV [54] que son más pronunciado en CoO que en Co_3O_4 . El tercer doblete localizado a 782 eV corresponde a la presencia de hidróxidos de Co y presenta un satélite a 789 eV [55].

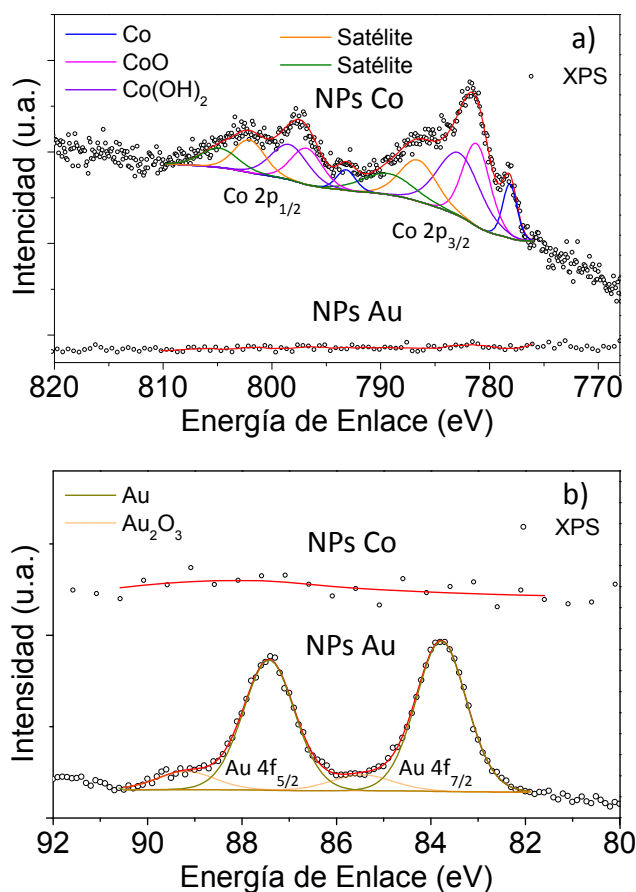


Figura 15. XPS de los niveles internos Co_{2p} (a) y Au_{4f} (b) para la muestras con NPs de Co (parte superior de las figuras) y NPs de Au (parte inferior de las figuras).

En la figura 15(b) se muestran los niveles internos del Au_{4f}

para NPs de Co (parte superior de la figura) y Au (parte inferior de la figura). Para las NPs de Au se observan dos dobletes con una separación de 3.65 eV, pertenecientes al Au $4f_{5/2}$ y Au $4f_{7/2}$. Para la contribución del Au $4f_{7/2}$, el primer doblete se localiza a 83.8 eV que corresponde a Au metálico. El segundo doblete presenta un desplazamiento de 1.8 eV con respecto al primer doblete, este corrimiento químico es debido de la oxidación del Au en Au₂O₃ [56].

En la figura 16 se muestran los parámetros de fabricación y resultados de AFM para las NPs CoAu; además, se ilustra la configuración de la fuente MICS y el proceso de fabricación para este sistema. Para la formación de NPs de aleación CoAu, los magnetrones con blancos de Co y Au se sitúan a una misma distancia, tal y como se indica en la tabla de la figura 16(a), para este caso a 120 mm del orificio de salida de la zona de agregación. Las NPs se generan en la zona de agregación a partir de un gas mezcla supersaturado, procedente de la pulverización de los blancos de Au (color amarillo) y Co (color azul).

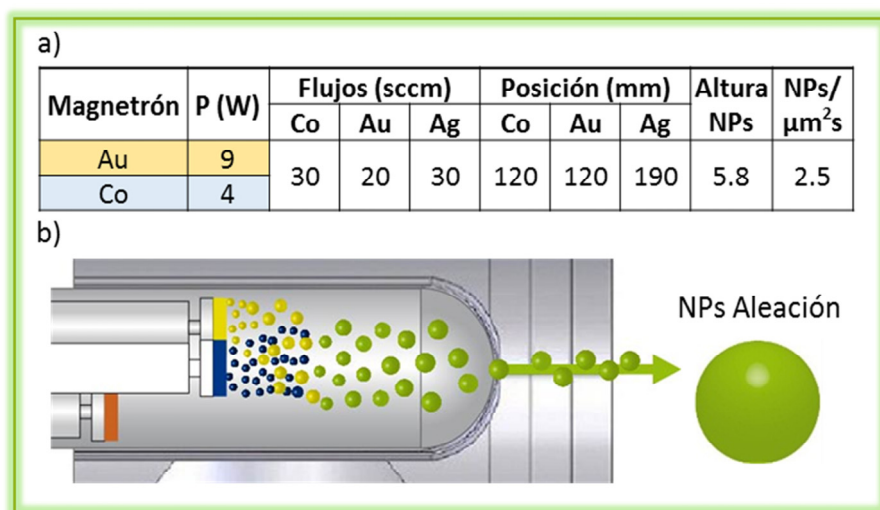


Figura 16. a) Tabla de parámetros de crecimiento y resultados para NPs CoAu tipo aleación. b) ilustración del sistema MICS y proceso de crecimiento para el sistema aleación CoAu.

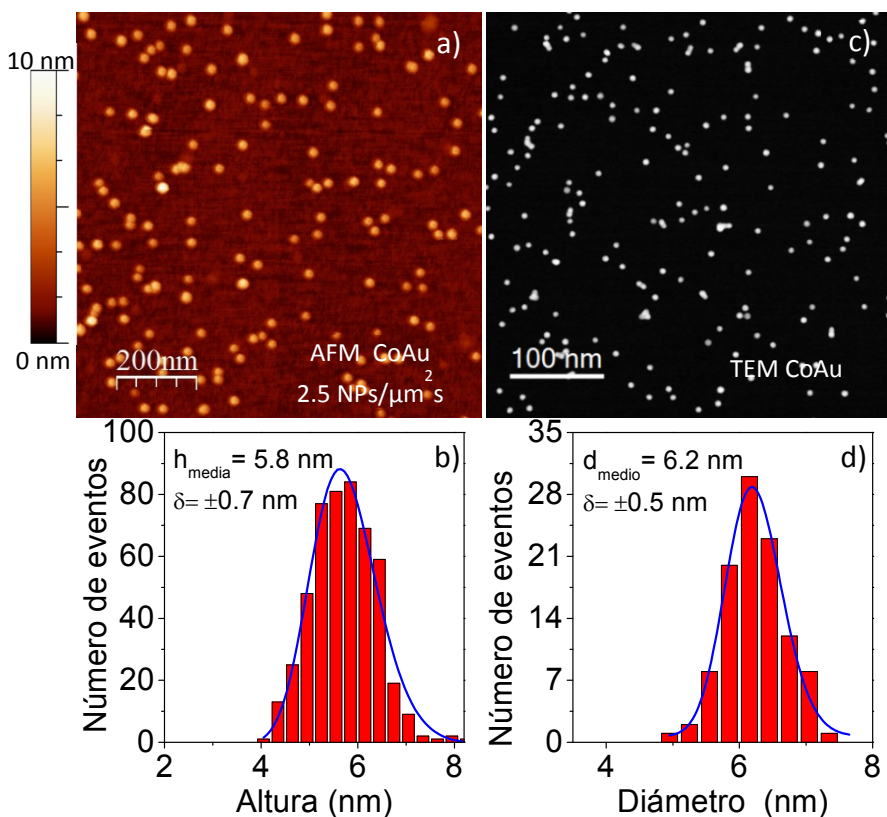


Figura 17. a) Imagen AFM b) e histogramas de altura extraídos de varias imágenes de AFM como la mostrada en a, de NPs tipo aleación CoAu depositadas sobre sustratos de Si. c) Imagen de TEM de baja resolución d) e histogramas de diámetros extraídos de varias imágenes como la mostrada en c, de NPs tipo aleación CoAu depositadas sobre rejilla de TEM.

Los análisis de tamaño de NPs y tasas de depósito sobre Si se realizaron por medio de medidas de AFM y TEM de baja resolución. En la figura 17 se muestran los resultados correspondientes. Se puede observar que el depósito de NPs de CoAu es aleatorio y presenta una distribución uniforme de tamaños. A partir de varias imágenes como estas fue posible extraer los histogramas de altura, figura 17(b), y diámetros, figura 17(d), respectivamente. La altura media de las NPs encontrada por AFM es $h_{media} = 5.8 \pm 0.7 \text{ nm}$ y el diámetro medio encontrado por TEM es $d_{medio} = 6.2 \pm 0.5 \text{ nm}$. Estos resultados indican que las NPs de CoAu son esféricas. Por otro lado, la comparación de estos resultados con los obtenidos para las NPs

individuales (figura 13), para el caso de NPs de Co (rango de tamaño de 2 - 4 nm, altura media de 3.2 nm) sugiere que no hay formación de NPs individuales de Co en la muestra CoAu. Para el caso del Au, el rango de alturas (5 - 8 nm) y la altura media (6.6 nm) es muy cercano al tamaño medio encontrado en la muestra de CoAu, por lo que no se descarta encontrar NPs de Au puras en la muestra de CoAu. Este punto será ampliado con los análisis de HR-TEM y EDX.

Otra característica del depósito es el número de átomos depositados por micra cuadrada por segundo ($\text{at}/\mu\text{m}^2\text{s}$). En el caso de las muestras de Co y Au estas tasas de depósito atómico eran de $3.0 \times 10^4 \text{ at}/\mu\text{m}^2\text{s}$ y $2.5 \times 10^4 \text{ at}/\mu\text{m}^2\text{s}$ para el Co y el Au respectivamente. En el caso del depósito de NPs CoAu se utilizó el promedio de sus densidades y masas atómicas y se determinó un valor de $1.7 \times 10^4 \text{ at}/\mu\text{m}^2\text{s}$. Este valor claramente no representa la suma de los valores individuales, provenientes de los blancos de Co y Au. La discrepancia proviene probablemente del aumento local de la presión resultante de la presencia de dos gases supersaturados lo que posiblemente disminuye el tiempo de formación de las NPs CoAu. En consecuencia se obtiene una disminución de la tasa de depósito atómica. Este mismo fenómeno se analizó con el aumento de los flujos de Ar en las figuras 5 y 7. Se puede calcular el la tasa de volumen depositados para las NPs de Co, Au y CoAu a partir del diámetro de las NPs y tasas de depósito. Se encontró que la tasa de volumen depositada para NPs CoAu es 3 veces menor que la suma de la tasas de volumen para NPs de Co y Au. Este cálculo refleja la disminución de la eficiencia del depósito cuando se emplean dos magnetrones.

El análisis estructural de las NPs se realizó por medio de medidas de HR-TEM. Como se indicó en el capítulo 2, el TEM empleado para estos análisis posee un detector STEM- HAADF, lo que hace posible generar una imagen de contraste Z, con una intensidad proporcional a Z^2 . Para el caso del Co/Au, los átomos de cobalto generan una señal menos intensa que los del Au. Por lo tanto este tipo de imágenes resultan ideales para el análisis de composición y estructura en nuestro caso. En la figura 18 presentamos una imagen STEM- HAADF característica de NPs CoAu. Se observa que el contraste de las NPs es uniforme, lo que indica una

mezcla uniforme de los átomos de Co y Au y no se observan núcleos, ni intercaras. Sólo en limitados casos como la NP mostrada en la esquina inferior derecha de la figura 18, se puede observar una mancha oscura, no centrada, que posiblemente se deba a la presencia de una zona con alto contenido de Co de tamaño inferior a 1 nm.

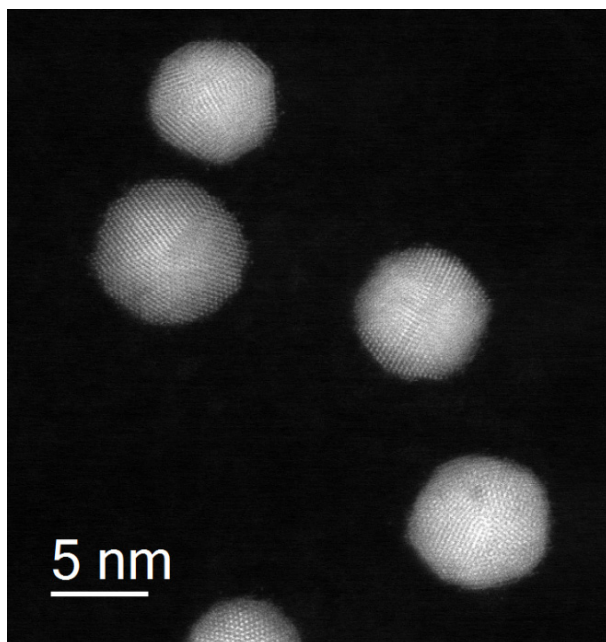


Figura 18. Imagen STEM-HAADF con corrección de aberración esférica (Cs) de NPs CoAu.

El estudio de la estructura cristalográfica se resume en la figura 19, donde se muestran tres tipos de NPs de CoAu más representativas y su respectivas FTT. Además en la parte izquierda de la figura 19 se ilustra la morfología y el tipo de estructura de estas NPs CoAu. Para la identificación de los planos de las NPs de la figura 19 se utilizó el mismo procedimiento que aquel expuesto en el capítulo 3.2. Como se indicó en el capítulo 4 en la sección 2.1 existen dos dificultades para diferenciar los planos del Au y Co en TEM: 1) Los planos (111) del Au_{FCC} , (111) del Co_{FCC} y (0001) del Co_{HCP} , forman una distribución de átomos hexagonal idéntica en cada caso. 2) Las distancias interplanares como (002) del Au_{FCC} (2.04 Å), (111) del

Co_{FCC} (2.05 Å) y (0002) del Co_{HCP} (2.06 Å) son muy cercanas.

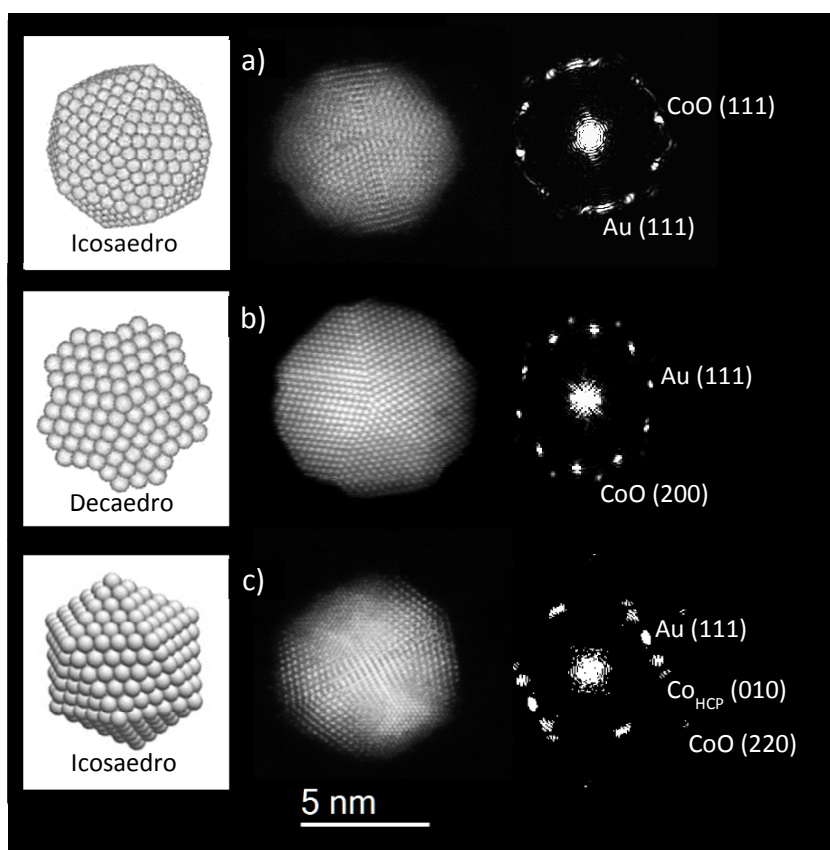


Figura 19. Imágenes STEM-HAADF con corrección de aberración esférica (Cs) con sus respectivos FFT y estructuras para NPs de CoAu.

En la figura 19(a) se muestra una nanopartícula con forma de icosaedro; se identifican los planos de Au (111) y CoO (111) y no se identifican distancias pertenecientes al Co metálico. Lo mismo sucede para la nanopartícula mostrada en la figura 19(b), la cual presenta una forma de decaedro de Marks, una estructura con un eje de simetría cinco y truncamiento de sus vértices [57]. Es posible que el cobalto para estas NPs se encuentre mayoritariamente oxidado, ya que el oro no ejerce una función protectora. Solo en algunas NPs se identificaron planos pertenecientes al Co metálico, como la nanopartícula mostrada en la figura 19(c), donde se

identifica el $\text{Co}_{\text{HCP}} (010)$.

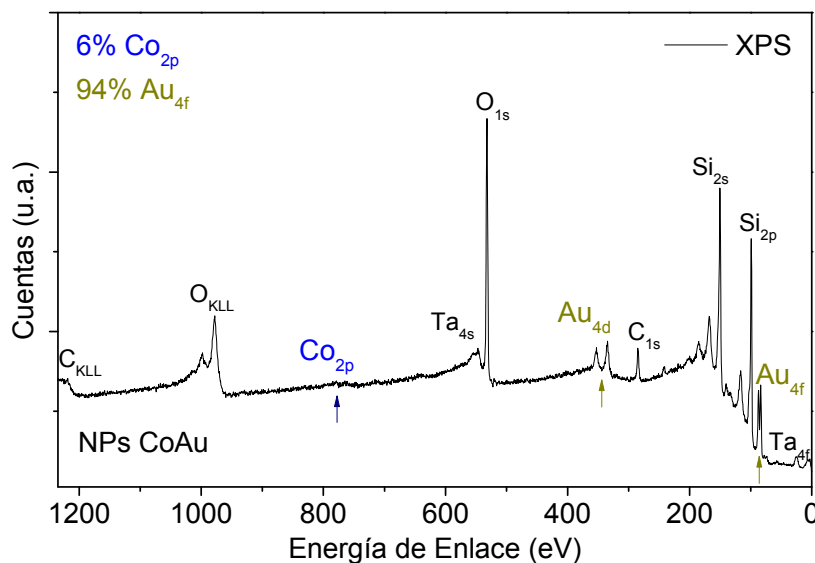


Figura 20. XPS de NPs de CoAu después de un bombardeo iónico con Ar^+ de 5 min.

El análisis químico de las NPs CoAu se realizó por XPS y EDX en TEM. En la figura 20 se muestra un espectro XPS de amplio barrido y baja resolución para NPs CoAu, que sirve como base para la determinación de la composición elemental de la muestra. El espectro XPS de las NPs CoAu es una mezcla de los espectros XPS de NPs Co y Au individuales (figura 14). En el espectro mostrado en la figura 20 se identifican los picos de C, O resultantes de la contaminación atmosférica durante la transferencia de las muestras y el pico de Ta proviene del portamuestras; además, se identifican los picos del Co y Au pertenecientes a las NPs. La baja señal XPS del Co es coherente con el apantallamiento de los átomos de Au. El porcentaje del contenido de Co y Au en la muestra extraído de los datos de XPS es de 6% y 94% respectivamente, i.e. muy diferente del esperado (50/50). Esta disminución de la eficiencia del magnetron de Co puede ser el resultado de la interacción de las líneas de campo eléctrico entre ambos magnetrones y podría compensarse con un aumento de la potencia aplicada en el blanco de Co. Más estudios sobre las eficiencias de los magnetrones serían necesarios para

realizar las debidas calibraciones cuando los magnetrones están posicionados en la configuración para generar aleaciones.

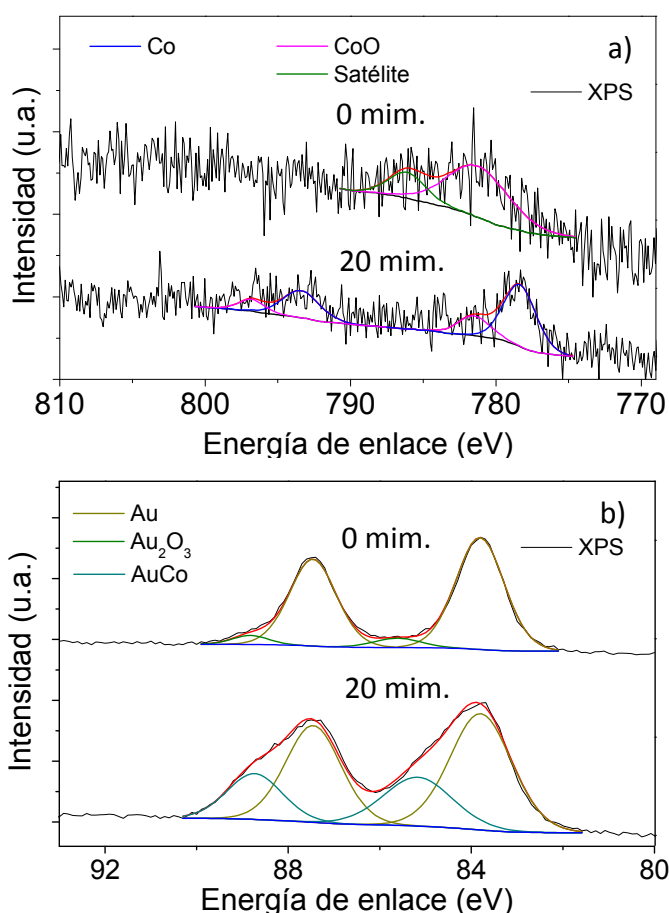


Figura 21. XPS de los niveles internos a) Co_{2p} y b) Au_{4f} para NPs de CoAu. Con 0 min. (Parte superior de las figuras) y 20 minutos de bombardeo (Parte inferior de las figuras).

Como se ha indicado anteriormente todas las muestras presentan una contaminación superficial, que se puede minimizar realizando un bombardeo con iones de Ar^+ . Se han realizado bombardeos iónicos de 5 y 20 minutos. Se ha observado que el porcentaje atómico no varía con el tiempo de bombardeo, lo que significa que el Co y Au se encuentran uniformemente distribuidos en las NPs y que no hay efectos de bombardeo diferencial. Estos

resultados son coherentes con el análisis de las figuras 18 y 19, donde el contraste de las NPs es uniforme, y por lo tanto también la distribución interna de los átomos de Co y Au. En la figura 21 se muestran los espectros XPS de los niveles internos Co_{2p} y Au_{4f} antes y después del bombardeo iónico de 20 minutos. Se observa que la señal del Co_{2p} mostrada en la figura 21(a), es muy baja, sin embargo se puede apreciar que después de 20 minutos de bombardeo, se define un pico a 778.2 eV con una separación entre sus dobletes de 15.05 eV que corresponde al cobalto metálico. El pico a la izquierda del Co metálico (781.2 eV) que es más evidente en la muestra sin bombardeo, está asociado al CoO, como se analizó en la figura 15. Además se identifica el satélite característico del CoO a 786.5 eV.

En la figura 21(b) se presenta el espectro XPS correspondiente a 0 minutos de bombardeo iónico donde se identifican dos dobletes pertenecientes al Au $4f_{5/2}$ y Au $4f_{7/2}$. Al igual que en las NPs de Au puro, el primer doblete Au $4f_{7/2}$ a 83.8 eV de energía de ligadura corresponde al Au metálico (Au^0). El segundo doblete identificado como Au^+ (a 85.6 eV) presenta un desplazamiento de 1.8 eV con respecto a Au^0 y se puede atribuir a la oxidación superficial del oro Au_2O_3 [56]. Después de un bombardeo iónico de 20 minutos se observa la desaparición del pico a 85.6 eV (Au_2O_3) y la aparición de un segundo doblete a 84.8 eV de energía de ligadura, que se puede atribuir a la transferencia de carga entre el Co y Au debido a la formación de la aleación CoAu [58–60]. Estos resultados son coherentes con los análisis de estructura (cf. figura 19) donde se identificaron distancias interplanares pertenecientes al Au, Co y CoO, además de la estructura aleación en las NPs CoAu.

El XPS se realiza sobre un área de varios milímetros cuadrados, por lo que los resultados de estas medidas representan un promedio de los porcentajes atómicos en la muestra. Por medio de EDX y EELS es posible analizar el porcentaje atómico y la distribución de los elementos en NPs individuales. En la figura 22(a,b) mostramos dos imágenes STEM HAADF-Z para NPs CoAu. Al igual que en las imágenes 18 y 19, se observa una distribución homogénea de los elementos. Los resultados de EDX mostrados en la figura 22(b) corresponden a la nanopartícula mostrada en la figura 22(a). Estos resultados indican que esta nanopartícula tiene unos

porcentajes atómicos de 6% Co y 94% de Au en acuerdo con los porcentajes atómicos obtenidos por XPS. Estos resultados fueron confirmados con el análisis de varias NPs CoAu.

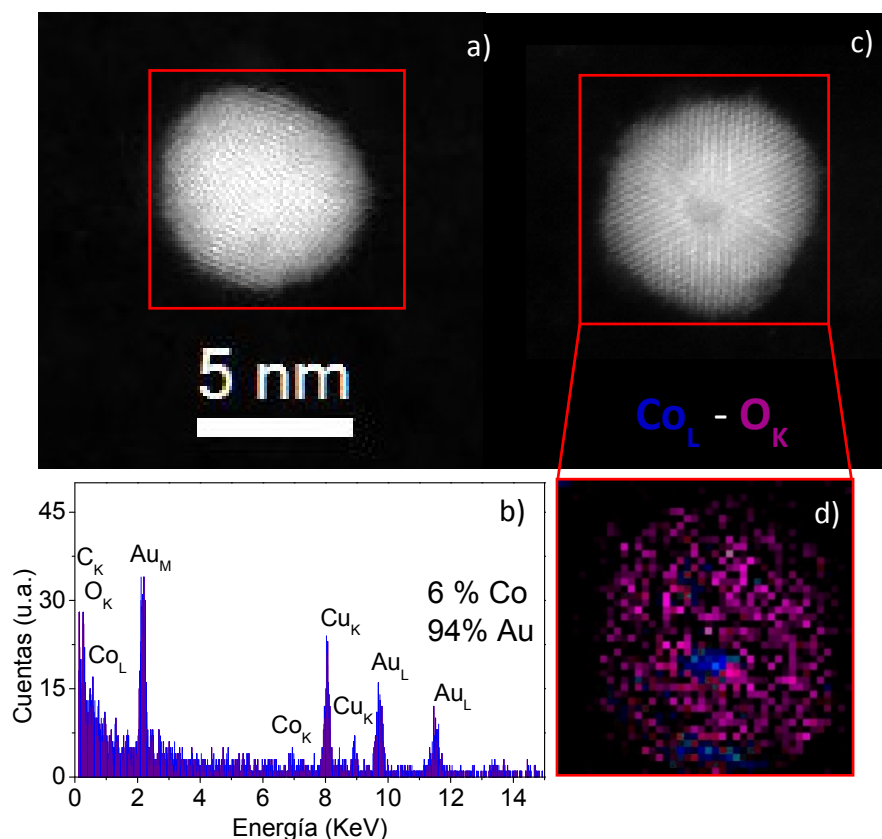


Figura 22. a,b) imágenes HAADF-STEM para NPs CoAu. c) medida de EDX para la nanopartícula mostrada en (a). Distribución de elementos a partir de medidas STEM-EELS de la nanopartícula mostrada en (b) para Co_L (Color azul) y O_K (Color morado). El recuadro rojo en a y b indica el área analizada.

Un número muy reducido de NPs, inferior al 1% de las NPs analizadas, mostraron zonas enriquecidas en Co. En la figura 22(c) se muestra este tipo de nanopartícula donde se observa un contraste no uniforme con zonas más oscuras que indican la formación de islas o zonas compuestas de Co. En la figura 22(d) se muestran las señales STEM-EELS para los bordes del Co_L y O_K extraídos de la nanopartícula de la figura 22(c). Se puede observar que el Co (color azul) no está

uniformemente distribuido, sino que se forman islas de Co dentro de la nanopartícula y en la superficie. Como se estudió en el capítulo 3, el Co presenta un tamaño atómico más pequeño que el Au; en consecuencia en una aleación CoAu el desajuste del tamaño atómico causa un incremento en la energía, comparada con el estado de fases separadas. Para reducir esta energía se genera una difusión de los átomos que induce la formación de islas de Co dentro de las NPs. Es posible que al realizar un tratamiento térmico sobre estas NPs CoAu se induciría la difusión de los átomos Co/Au formando estructuras tipo núcleo@corteza o Janus [61]. El bajo porcentaje de este tipo de NPs con islas de Co, sugiere que el proceso de formación de las NPs en la MICS se realiza con baja energía, ya que en un proceso de formación con alta energía el Au y Co formarían estructuras del tipo Co@Au debido a procesos de difusión tal y como se observó en las NPs fabricadas en el sistema LECBD en el capítulo 4.

5.5 NPs Co@Au tipo Núcleo@Corteza

El siguiente sistema que se fabricó con la MICS, alcanza un grado de dificultad mayor, ya que implica la fabricación de NPs individuales con estructura núcleo@corteza Co@Au. Al igual que en el caso del sistema aleación CoAu, se realizaron las calibraciones individuales de los magnetrones de Co y Au. En la tabla 8 se indican los parámetros de crecimiento elegidos para cada sistema de Co y Au y se muestran los resultados de altura media y tasas de depósito obtenidos por análisis de AFM.

Magnet rón	P (W)	Flujos (sccm)			Posición (mm)			Altura (nm)	NPs/ $\mu\text{m}^2\text{s}$	$10^4\text{at}/$ $\mu\text{m}^2\text{s}$
		Co	Au	Ag	Co	Au	Ag			
Au	9	20	20	40	150	120	190	5.7	3.5	1.9
Co	5	20	20	40	150	120	190	5.7	1.6	1.4

Tabla 8. Parámetros de crecimiento y resultados para NPs de Co y Au.

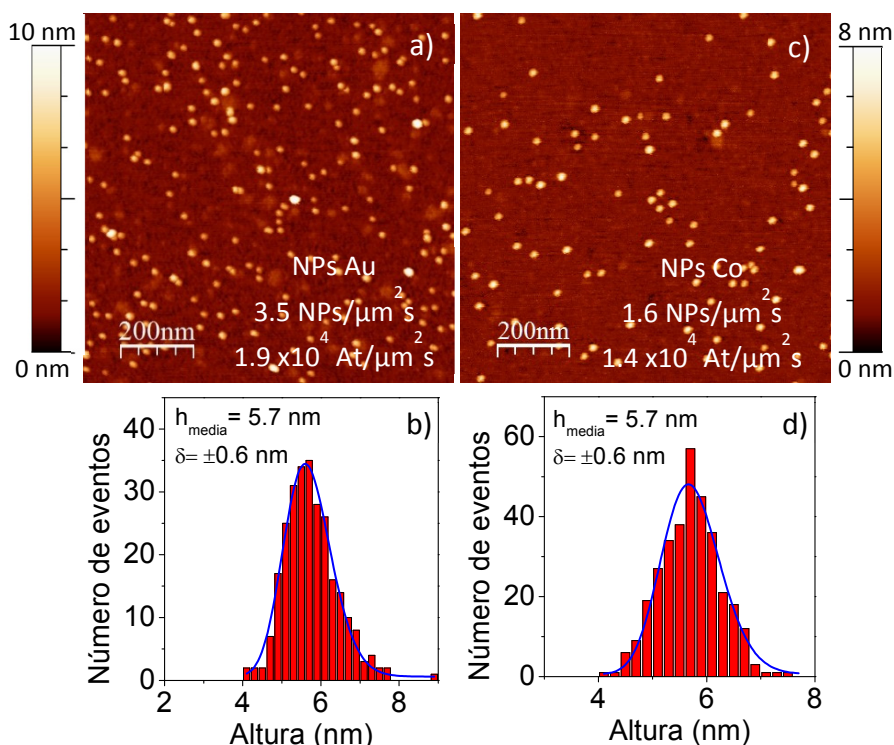


Figura 23. Imágenes de AFM e histogramas de altura de NPs de Au (a,b) y Co (c,d).

En la figura 23(a,c) se muestran dos imágenes AFM características de las muestras con NPs de Co y Au, fabricadas con los parámetros mostrados en la tabla 8. Las imágenes de AFM indican que los depósitos de NPs son aleatorios y la altura de las NPs es uniforme. Se debe resaltar que en los depósitos de Au se identificaron partículas grandes, aunque su porcentaje es menor al 1%. Los histogramas de la figura 23 indican que la tasa de depósito para las NPs de Au, es mayor que la tasa de depósito de las NPs de Co, aunque la altura media para las NPs de Co y Au sea la misma. La tasa de depósito atómica para el Au es 1.4 veces mayor que la del Co. Esta diferencia en la tasa de depósito atómica es un requisito para esta estructura, ya que es necesario que el material de la corteza sea más abundante que el material del núcleo. De esta manera se garantiza que el Au recubra completamente los núcleos de Co.

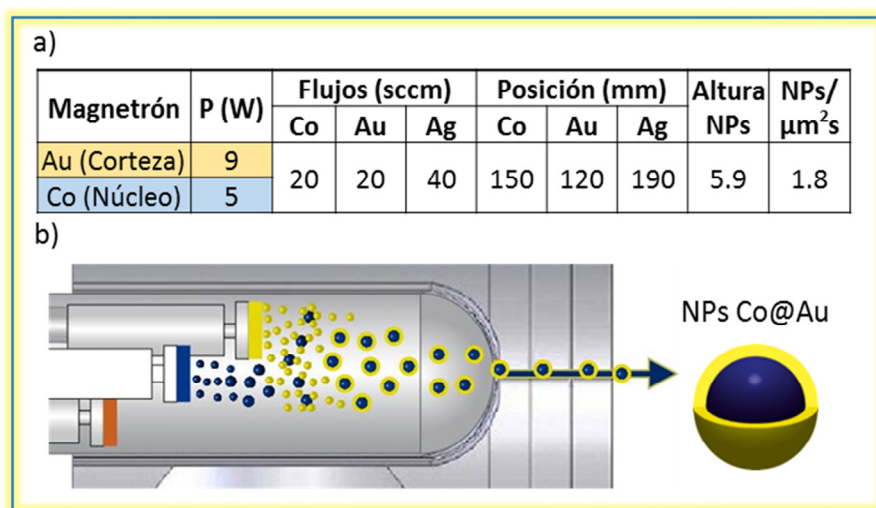


Figura 24. a) Tabla de parámetros de crecimiento y resultados para NPs Co@Au tipo núcleo@corteza. b) ilustración del sistema MICS y proceso de crecimiento para el sistema Co@Au.

En la figura 24 se presentan los parámetros de fabricación y resultados de NPs Co@Au. También se ilustra la configuración de la fuente MICS y el proceso de fabricación para este sistema. Para la formación de NPs Co@Au, los magnetrones están separados de 30 mm, con el magnetron de Co a 150 mm, en la posición más alejada del orificio de salida de la zona de agregación. Esta configuración favorece la nucleación del gas supersaturado procedente del Co que a continuación pasa por un gas de Au que recubre los núcleos de Co.

Al igual que para el sistema de NPs tipo aleación CoAu se realizaron medidas de AFM y TEM para estudiar la morfología de las NPs Co@Au. En la figura 25 se presentan dos imágenes características de AFM y TEM de baja resolución con sus respectivos histogramas de alturas y diámetros extraídos del análisis de varias imágenes de AFM y TEM. De las figuras 25(a,c) se observa que el depósito de NPs de Co@Au es aleatorio con un tamaño uniforme de NPs. Los valores de altura media y diámetro medio coinciden dentro del rango de error. Esto demuestra que las NPs Co@Au son esféricas. En la figura 26 se muestra una imagen característica STEM-HAADF de alta resolución para la muestra Co@Au. Como se mencionó anteriormente, en este tipo de imágenes el Co se observa más

oscuro y el Au más brillante gracias al contraste en Z. En la imagen 26 se identifica claramente tres NPs con estructura Co@Au con un núcleo (de Co) más oscuro rodeado de una corteza (de Au) más clara. Además, en esta imagen se identifican dos NPs con estructura simple que por su contraste claro pueden ser NPs de Au o CoAu.

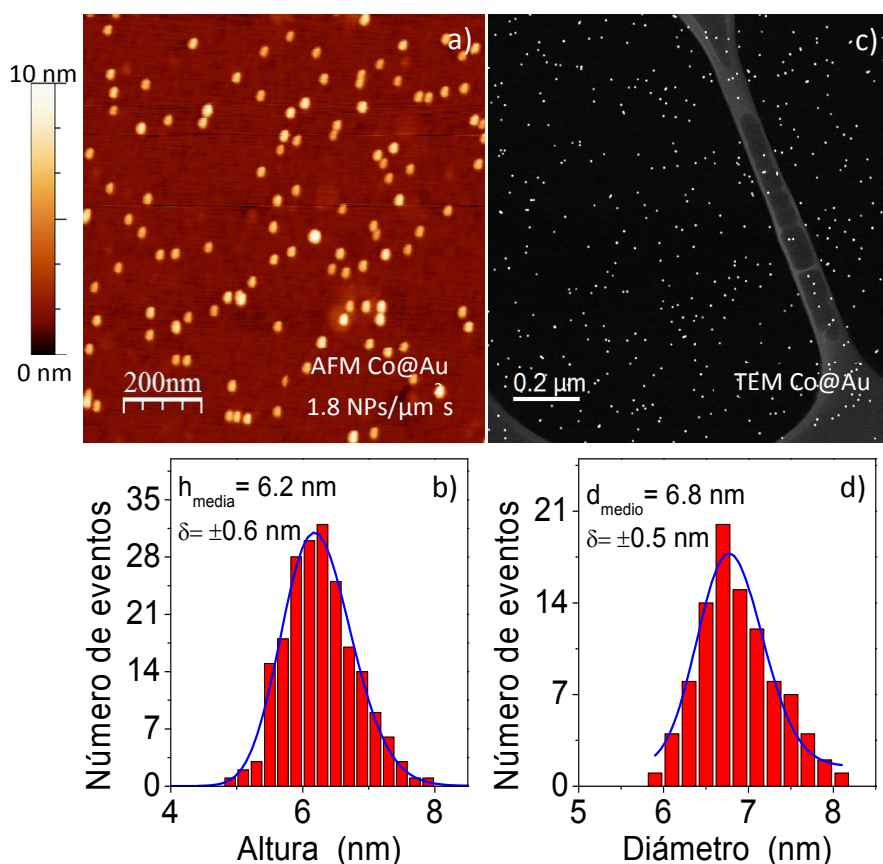


Figura 25. a) Imagen AFM b) e histogramas de altura extraídos de varias imágenes de AFM como la mostrada en a de NPs tipo Co@Au depositadas sobre sustratos de Si. c) Imagen de TEM a baja resolución d) e histogramas de diámetros extraídos de varias imágenes como la mostrada en c, de NPs tipo Co@Au depositadas sobre sustratos de TEM.

El análisis de varias imágenes STEM-HAADF, como la mostrada en la figura 26, reveló que el 51% de las NPs presentaban una estructura Co@Au. El resto de las NPs (49%) presentaron una

estructura simple de Au o aleación CoAu. No se observaron NPs con un contraste oscuro sugiriendo la ausencia de NPs de Co. El análisis morfológico de las NPs con estructura Co@Au indicó que estas poseen un diámetro total de 7.2 ± 0.7 nm, con un núcleo de diámetro 3.0 ± 0.3 nm y una corteza de espesor 2.1 ± 0.3 nm. Además se observó que el núcleo en todas estas NPs es concéntrico y la corteza exterior forma una estructura continua que cubre en su totalidad al núcleo.

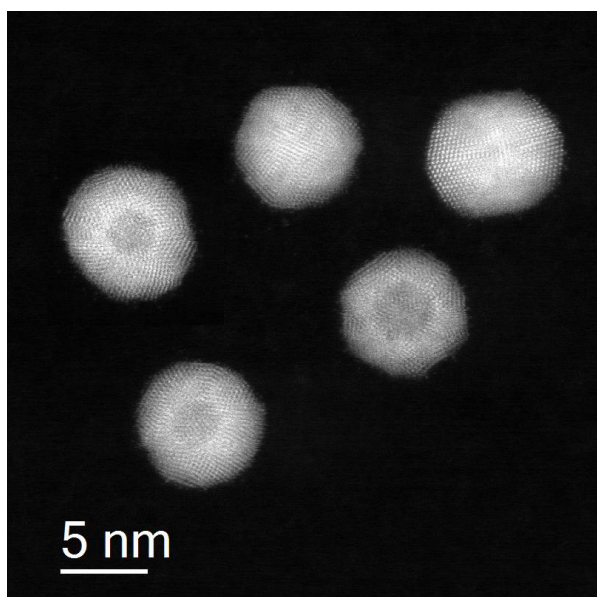


Figura 26. Imagen STEM-HAADF con corrección de aberración esférica (Cs) de NPs Co@Au.

De las imágenes de alta resolución STEM-HAADF fue posible analizar la estructura cristalina siguiendo el método explicado en el capítulo 3. En la figura 27 se muestran tres NPs que presentan los tres tipos de estructuras que caracterizan el depósito de NPs Co@Au. La figura 27(a) corresponde a una nanopartícula que claramente presenta una estructura Co@Au. Las distancias interplanares calculadas a partir de las FTT corresponden a los planos de Au_{FCC} (111), Co_{HCP} (0112) y Co_{HCP} (0110). Ninguna de las distancias interplanares encontradas, en este tipo de NPs con estructura Co@Au, correspondía a los óxidos de Co. Con este

resultado se demuestra que la corteza de Au protege eficazmente el núcleo de Co de la oxidación. En la figura 27(b) se muestra una nanopartícula pura de Au. La figura 27(c) corresponde a una NP cuyas FTT indican que está compuesta de Co y Au. Su contraste uniforme sugiere una estructura aleación CoAu. Es interesante resaltar, que para este tipo de NPs CoAu se identificaron distancias interplanares correspondientes a óxidos de Co tal como cabría de esperar.

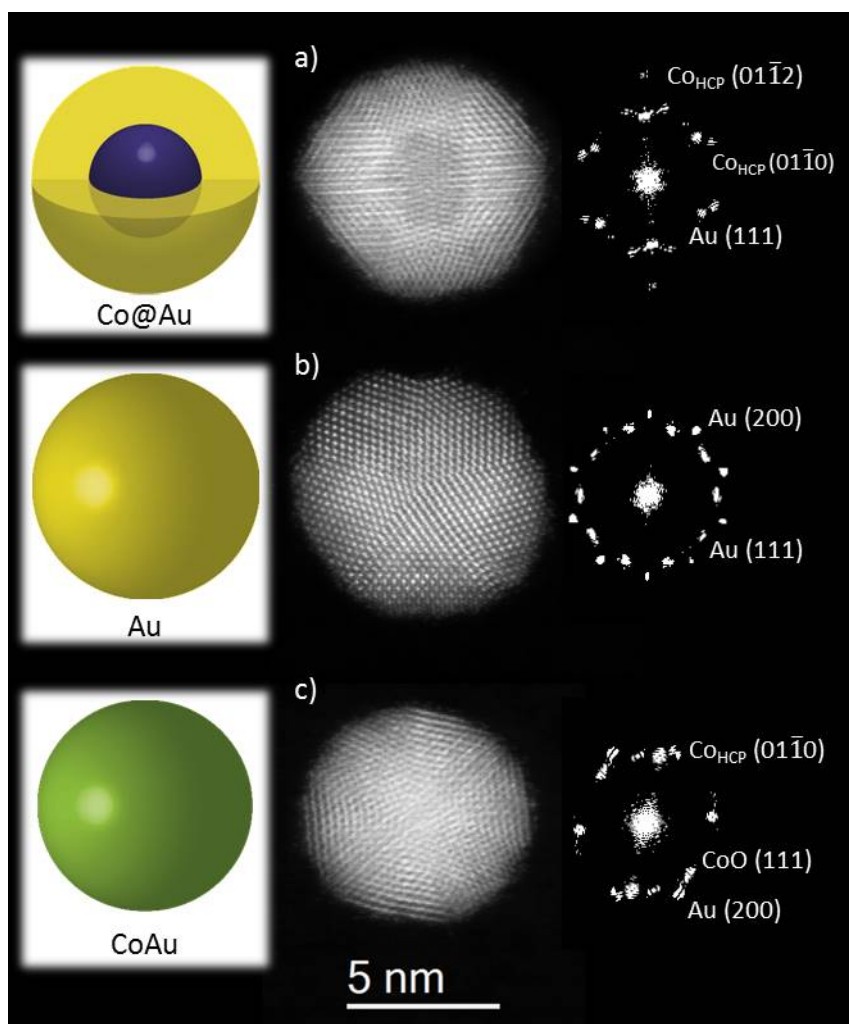


Figura 27. Imágenes STEM-HAADF con corrección de aberración esférica (Cs) con sus respectivas FFT e ilustración de sus estructuras.

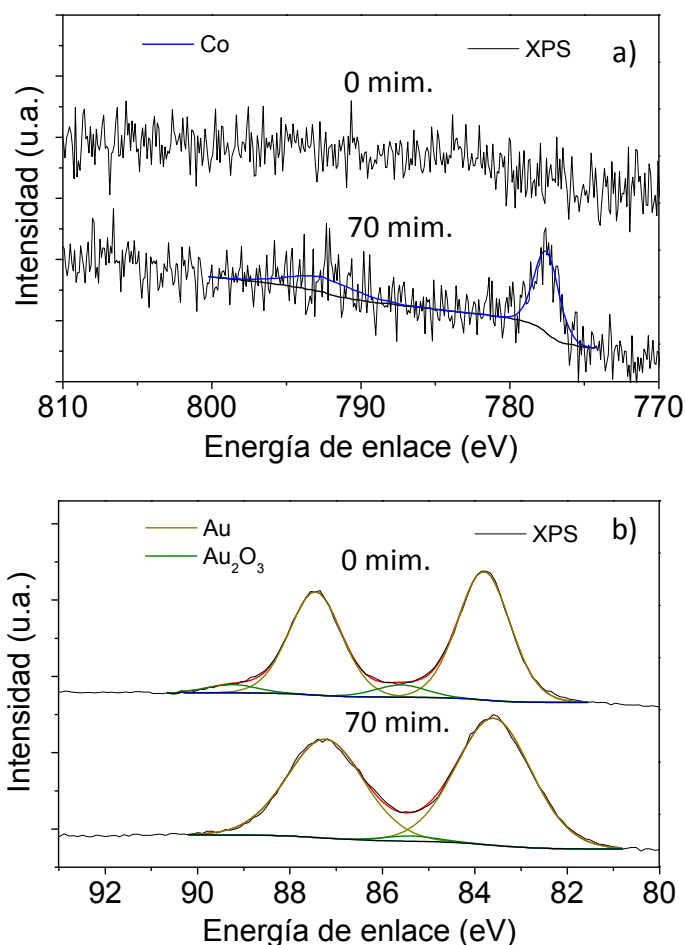


Figura 28. XPS de los niveles internos a) Co_{2p} y b) Au_{4f} para NPs de Co@Au. Con 0 min. (parte superior de las figuras) y 70 minutos de bombardeo (parte inferior de las figuras).

Para estudiar la composición química de la muestra con NPs Co@Au se realizaron medidas XPS. Debido a la estructura núcleo@corteza de las NPs se realizaron bombardeos con Ar^+ a diferentes tiempos para obtener perfiles de composición en profundidad. En la figura 28 se presentan los espectros XPS de los niveles Co_{2p} y Au_{4f} medidos antes y después de un bombardeo iónico de Ar^+ de 70 min. En la parte superior de cada figura se muestran los niveles internos antes del bombardeo y en la parte inferior después del bombardeo de 70 min. En la figura 28(a) no se observa la señal

del Co_{2p} antes del bombardeo debido a que el Co se encuentra apantallado por el Au. En cambio después del bombardeo de Ar^+ de 70 minutos se define un pico a 778.2 eV con una separación entre sus dobletes de 15.05 eV que corresponde al cobalto metálico. Este resultado es coherente con la formación de la estructura Co@Au .

Los niveles internos del Au_{4f} para NPs Co@Au se muestran en la figura 28(b). Para 0 minutos de bombardeo se identifican dos dobletes. Los picos a 83.8 eV y 87.5 eV del primer doblete corresponden a $\text{Au } 4f_{5/2}$ y $\text{Au } 4f_{7/2}$ del Au metálico. El segundo doblete presenta un desplazamiento de 1.8 eV con respecto al Au metálico que indica una oxidación superficial del oro en Au_2O_3 [56]. Es interesante comparar los resultados de XPS después del bombardeo con los resultados obtenidos en el sistema NPs aleación CoAu (cf. figura 21(b)), donde se observó la aparición de un doblete desplazado de 1 eV con respecto al Au metálico y relacionado con la presencia de la aleación CoAu. Para el sistema Co@Au , la disminución del segundo doblete con el bombardeo, figura 28(b), indica que la presencia de una aleación CoAu es mínima.

En la figura 29 se muestra el perfil de concentraciones de Co y Au en profundidad. Los valores fueron extraídos del análisis de los picos de los niveles internos Co_{2p} y Au_{4f} para distintos tiempos de bombardeo de Ar^+ . Se puede observar que el porcentaje atómico de cada elemento varía con el tiempo de bombardeo de Ar^+ . Para un tiempo de 0 minutos, el porcentaje de Au es máximo en oposición al de Co lo que demuestra que la superficie de las NPs se compone de Au. Con el aumento del tiempo de bombardeo se eliminan las capas de átomos en la superficie de las NPs. El aumento del porcentaje de Co con el tiempo de bombardeo indica que el Co se encuentra debajo de una capa de Au. Al seguir eliminando capas de átomos, se observa que el porcentaje de Au finalmente aumenta y el de Co disminuye. Estos análisis comprueban que las NPs presentan una estructura del tipo núcleo@corteza Co@Au .

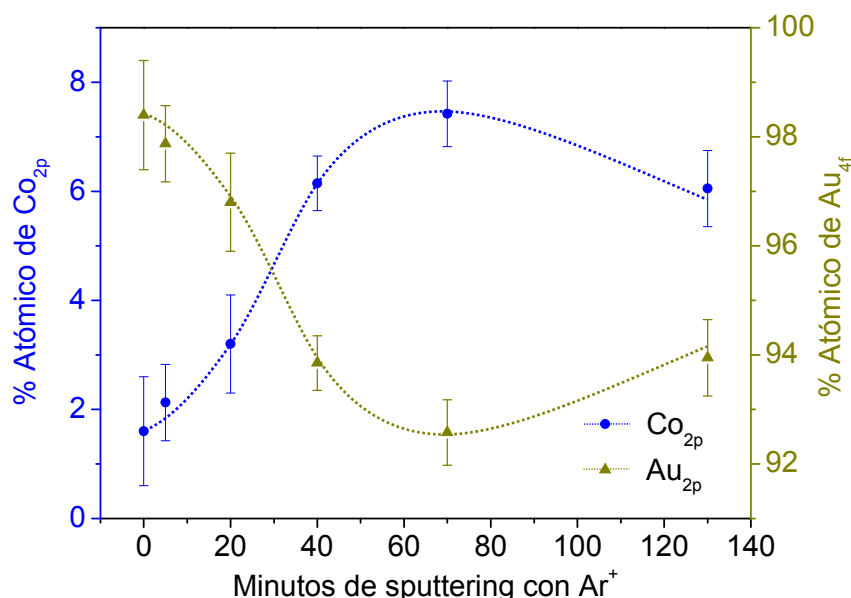


Figura 29. Perfil en profundidad XPS mediante bombardeo de Ar⁺ para NPs de Co@Au en función del tiempo de bombardeo.

Para analizar las NPs Co@Au de manera individual, se realizaron medidas HAADF-STEM de alta resolución con las técnicas de análisis EDX y EELS. En la figura 30(a) se presenta una imagen HAADF-STEM de una nanopartícula Co@Au. En la parte externa de la nanopartícula, formando una corteza, se observan los átomos de Au que aparecen como puntos brillantes. Gracias a la alta resolución de la imagen es posible identificar los planos (111) del Au_{FCC}. En el centro, se observa un núcleo que debido a su contraste oscuro podría ser de Co. El análisis del estado químico del núcleo se realizó con una medida de EELS de área (figura 30(b)) sobre la nanopartícula mostrada en la figura 30(a). El cuadro rojo indica el área analizada. En la figura 30(b) se muestra un mapa de distribución de elementos para el Co_L, de color azul y O_K, de color morado. Claramente se muestra que el núcleo está compuesto de Co y que además no está oxidado. Se debe tener presente que se está analizando una imagen 2D extraída de una esfera 3D, por lo que el oxígeno posiblemente se halle en la superficie de la nanopartícula.

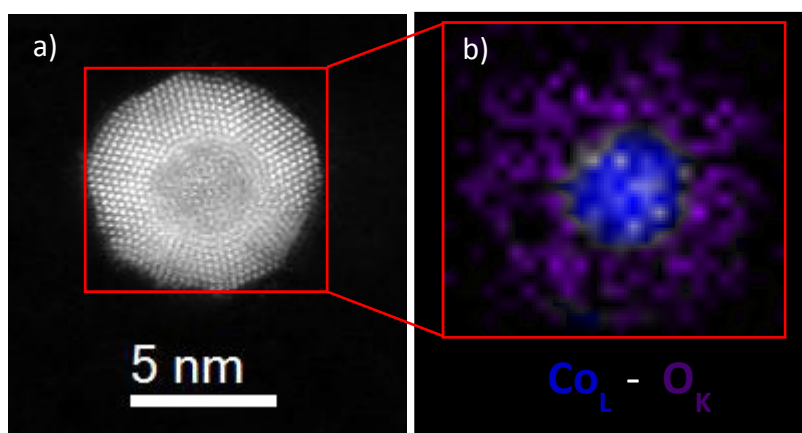


Figura 30. a) Imagen HAADF-STEM para una nanopartícula Co@Au. b) Mapa de distribución de elementos a partir de medidas STEM-EELS de área mostrada en (a) para Co_L (color azul) y O_K (color morado).

Para analizar elementos ligeros como el Co y el O el EELS tiene una mayor sensibilidad de detección que el EDX. En cambio, el EDX sigue siendo la técnica de elección para estudiar elementos más pesados como el Au [62]. Por esta razón se empleó el análisis de EDX para el estudio de la capa protectora de Au en las NPs Co@Au. En la figura 31(a) se muestra una imagen HAADF-STEM de una nanopartícula Co@Au. Con el contraste de la figura se identifica su estructura núcleo@corteza. Para esta nanopartícula se realizó un mapeo químico empleando medidas STEM-EDX de área. El recuadro de color rojo en la figura 31(a) muestra el área analizada. En las figuras 31(b-c) se muestran las señales STEM-EDX para el Au_M, de color amarillo y Co_K, de color azul. Con la figura 31(b) se comprueba que el Au rodea totalmente al núcleo de Co mostrado en la figura 31(c), formando una corteza. La figura 31(d) es una superposición de las figuras 31(a-c) donde se observa claramente la estructura Co@Au.

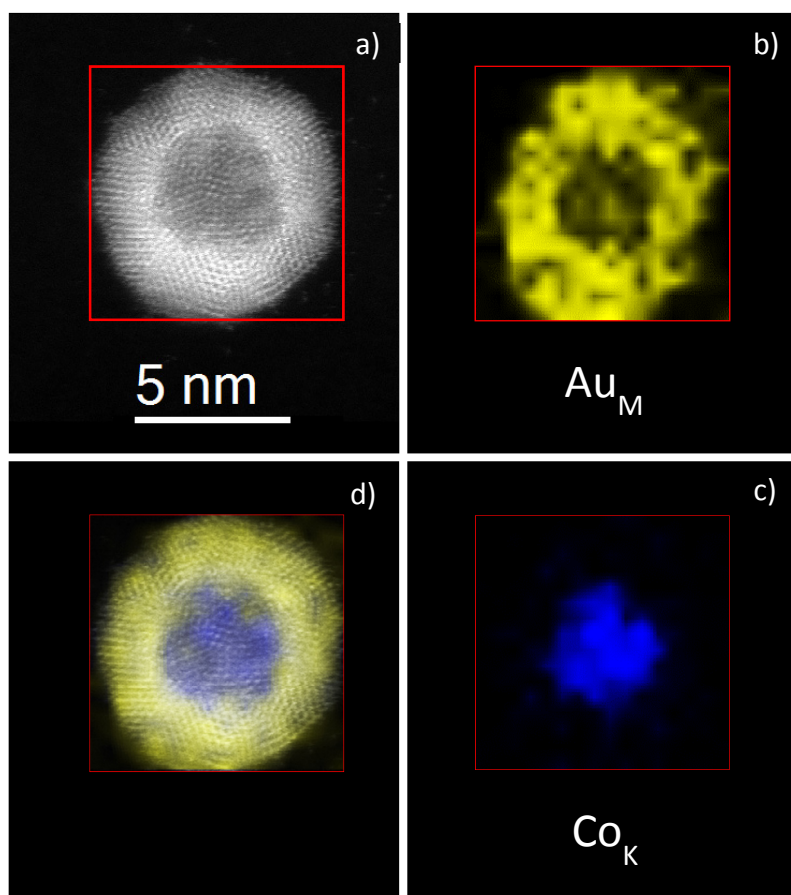


Figura 31. a) Imagen HAADF-STEM para una nanopartícula Co@Au. El recuadro color rojo muestra el área analizada. b,c) Señal EDX del Au_M en color amarillo y Co_K en color azul respectivamente. d) Imagen compuesta por la superposición de las imágenes a-c con el mismo contraste.

Además de análisis de área se realizaron análisis EDX y EELS de línea sobre NPs Co@Au para dar más detalle a la estructura. En la figura 32(a,c) se muestran dos Imágenes HAADF-STEM de NPs Co@Au en las que se realizaron análisis EELS y EDX respectivamente. La línea de color rojo a través de las NPs indica el camino del haz de electrones, donde se realizaron los análisis. La figura 32(b) muestra las concentraciones de Co_L y O_K extraídas de la señal EELS de la nanopartícula de la figura 32(a) donde se observa claramente que el núcleo está compuesto de Co y la ausencia de oxígeno.

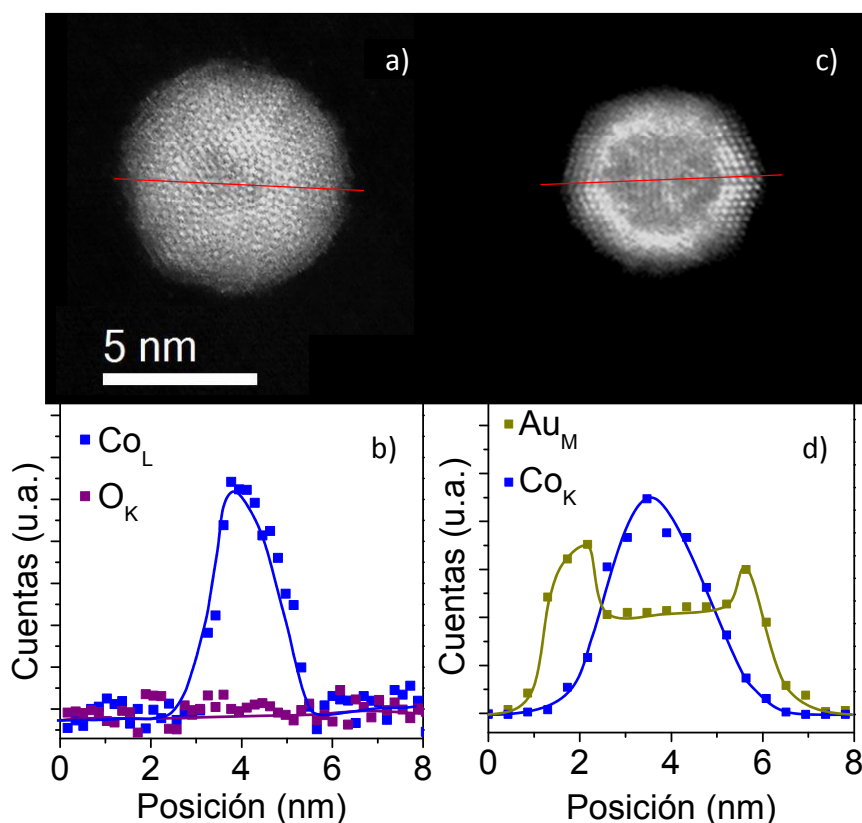


Figura 32. a,c) Imágenes HAADF-STEM para NPs Co@Au. b) Concentración de Co_L y O_K obtenido del análisis EELS a lo largo de la línea roja mostrada en a. d) Concentración de Co_K y Au_M obtenido de análisis EDX a lo largo de la línea roja mostrada en c.

En la figura 32(d) se presenta la evolución de la concentración del Au_M y Co_K extraídos de la señal de EDX de la nanopartícula de la figura 32(c). Los dos máximos de la señal de Au, justo en el borde de la nanopartícula y el mínimo en el centro, indican que el Au forma una estructura en forma de corteza que rodea al núcleo. Por otro lado, el máximo de la señal de Co justo en el centro de la nanopartícula indica la formación de un núcleo de Co. Estas evoluciones de las señales de Au y Co son características de una estructura núcleo@corteza [17,63].

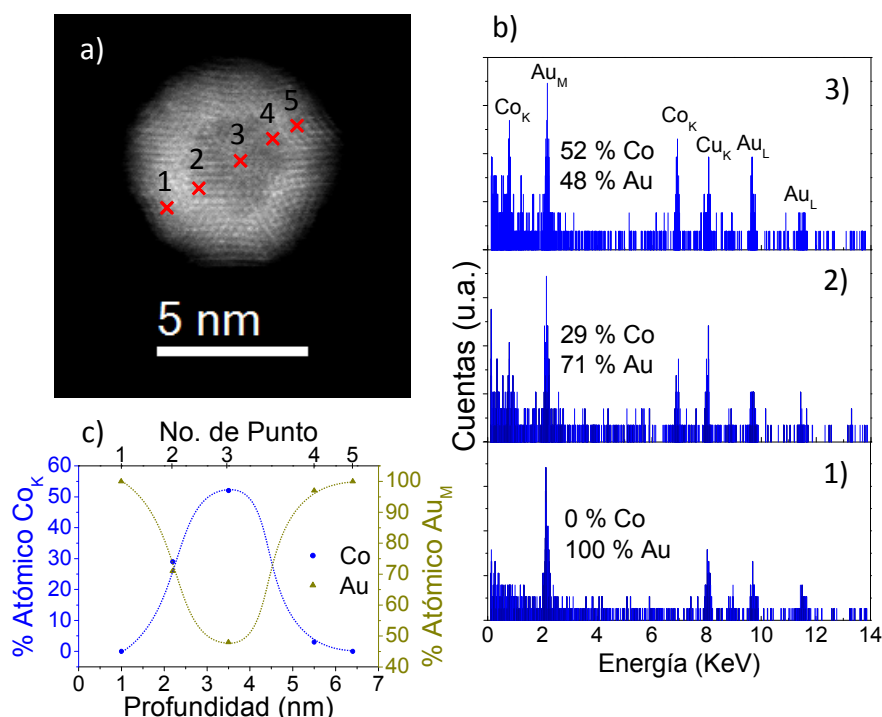


Figura 33. a) Imagen HAADF-STEM de una nanopartícula Co@Au. b) Espectros EDX de los tres primeros puntos y c) porcentaje atómico de Co_K y Au_M de los puntos indicados en la nanopartícula mostrada en a.

Para concluir el análisis químico de las NPs Co@Au se realizaron medidas STEM-EDX en diferentes puntos de interés de la estructura Co@Au. En la figura 33(a) se muestra una de las NPs de Co@Au analizadas. Las cruces rojas muestran los puntos de análisis. Los espectros EDX de los tres primeros puntos se muestran en la figura 33(b). Los resultados del análisis en el punto 1 de la corteza demuestran claramente que la corteza se compone sólo de Au. El punto 2 está localizado justo en la intercara núcleo/corteza, y el punto 3 en el centro de la nanopartícula. La evolución de los porcentajes atómicos de Co y Au son coherentes con la formación de una NP Co@Au al igual que el perfil en profundidad que se presenta en la figura 33(c). La profundidad para este caso, es la distancia entre la superficie de la nanopartícula y el punto donde se realizó la medida. Los cambios de la composición atómica del Au y Co en función de la profundidad son característicos de una estructura

núcleo@corteza. Es interesante comparar este resultado con el perfil de profundidad realizado por XPS (figura 29). Se observa que la evolución de los porcentajes atómicos, en ambos perfiles de profundidad, es similar en la primera parte hasta llegar a un 50% de la profundidad (centro de la nanopartícula). El otro 50 % difiere probablemente debido a la distribución de tamaños entre las NPs y a la diversidad de estructuras de NPs.

Poder fabricar NPs Co@Au y garantizar su estructura Núcleo@Corteza hace posible la aplicación de este tipo de NPs en múltiples tecnologías que requieran un núcleo magnético protegido con una corteza de Au. Para completar la caracterización de las NPs Co@Au, hemos medido sus propiedades magnéticas por medio del SQUID. En la figura 34 se muestran los resultados de estas medidas que fueron realizadas siguiendo los protocolos de medidas descritos en el capítulo 2. Para este estudio se realizó un nuevo depósito de NPs Co@Au sobre sustratos de Si(100), con los mismos parámetros de fabricación indicados en la figura 24 pero con un tiempo de depósito 20 veces mayor para aumentar la respuesta magnética. Por lo tanto, la muestra medida por SQUID se compone de multicapas de NPs Co@Au.

Para estudiar el comportamiento magnético en función de la temperatura, se realizaron curvas de magnetización FC y ZFC mostradas en la figura 34(a). Se debe recordar que el máximo de la curva ZFC representa la temperatura de bloqueo superparamagnética (T_b) y la transición del estado de bloqueo (estado FM) al superparamagnético. Debido al pequeño núcleo de Co de 3.0 nm de diámetro promedio, el conjunto de NPs Co@Au presenta una baja temperatura de bloqueo de $T_b = 3K$.

En la figura 34(b) se muestra el ciclo de histéresis FC medido a 2 K (por debajo de T_b) para las NPs Co@Au. En este ciclo se identifica un comportamiento ferromagnético de las NPs, con un campo coercitivo de $H_c = 120$ Oe. Se debe resaltar que este ciclo de histéresis se encuentra perfectamente centrado alrededor del campo magnético cero y por tanto, revela la ausencia de un efecto de Exchange Bias (EB). Este resultado es coherente con la formación de una corteza uniforme de Au, que protege al núcleo de Co ferromagnético, he impide la formación de óxido de cobalto que

podría inducir al EB [64].

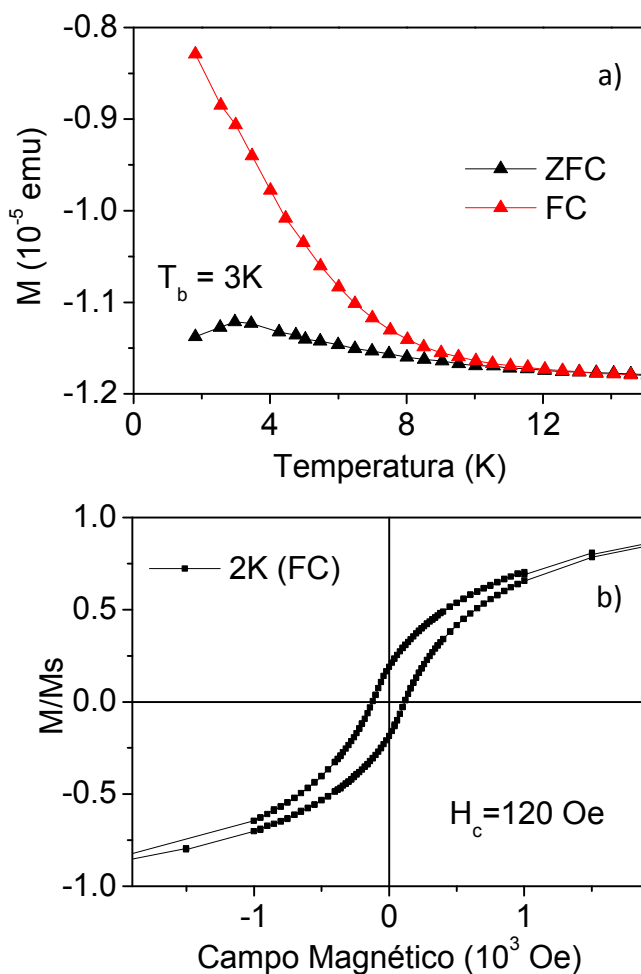


Figura 34. a) Curva de magnetización ZFC y FC en función de la temperatura y b) Ciclo de histéresis medido a 2K para NPs Co@Au.

5.6 NPs Au@Co tipo Núcleo@Corteza

La gran versatilidad del sistema MICS, reside en su capacidad de fabricar estructuras "inversas" de NPs con estructura núcleo@corteza en las cuales los elementos del núcleo y la corteza

pueden ser fácilmente invertidos. De esta manera se puede generar estructuras como las estudiadas en la sección anterior Co@Au y sus inversas Au@Co. Esta versatilidad abre un nuevo campo de estudios de propiedades de NPs que permitirá el estudio de NPs poco estudiadas con un núcleo no magnético y una envoltura magnética [65]. En esta sección se presenta la fabricación y estudio de NPs Au@Co. Para este nuevo sistema Au@Co, el Co presentará una oxidación, ya que se encuentra expuesto al ambiente, esto posiblemente inducirá a un efecto de Exchange Bias en las NPs. Como se estudió en el capítulo 3, los sistemas que presentan este efecto están siendo ampliamente investigados, debido a sus aplicaciones en almacenamiento magnético de datos de alta densidad. Por otro lado, el núcleo de Au en las NPs, podrá inducir nuevas características, como por ejemplo el incremento de la actividad electroquímica [66].

Magnet rón	P (W)	Flujos (sccm)			Posición (mm)			Altura (nm)	NPs/ $\mu\text{m}^2\text{s}$	10^4 at/ $\mu\text{m}^2\text{s}$
		Co	Au	Ag	Co	Au	Ag			
Au	6	30	20	30	120	150	190	6.1	0.6	0.4
Co	4	30	20	30	120	150	190	4.2	7.2	2.5

Tabla 9. Parámetros de crecimiento y resultados para NPs de Co y Au.

Al igual que en los casos anteriores, se eligieron parámetros de fabricación en la MICS para fabricar NPs con estructura Au@Co. Para comprobar el comportamiento individual de los magnetrones se fabricaron NPs de Co y Au con estos parámetros. En la tabla 9 se indican los parámetros de fabricación empleados y algunos resultados de la caracterización por AFM.

En la figura 35(a,c) se presentan dos imágenes AFM características de las muestras con NPs de Co y Au, fabricadas con los parámetros mostrados en la tabla 9. Con el análisis de varias imágenes AFM como las mostradas en la figura 35(a,c), se obtuvieron los histogramas de altura para NPs de Co y Au mostrados en la figura 35(b,d). Se debe tener presente que para fabricar NPs con estructura Au@Co, además de situar el magnetron de Au en una

posición más alejada que el Co es necesario generar más átomos de Co que de Au para garantizar la formación de la corteza en la mayoría de los núcleos de Au. Por esta razón los flujos y las potencias aplicadas cambian, en comparación a los parámetros de fabricación empleados para el sistema Co@Au. Los resultados obtenidos por AFM muestran que la tasa de depósito de NPs de Co es mucho mayor que la del Au, aunque su tamaño es menor que las NPs de Au. La tasa de depósito atómica para el Co es 6.2 veces mayor, que la del Au. Con estos parámetros se garantiza la formación de cortezas de Co que cubrirán los núcleos de Au.

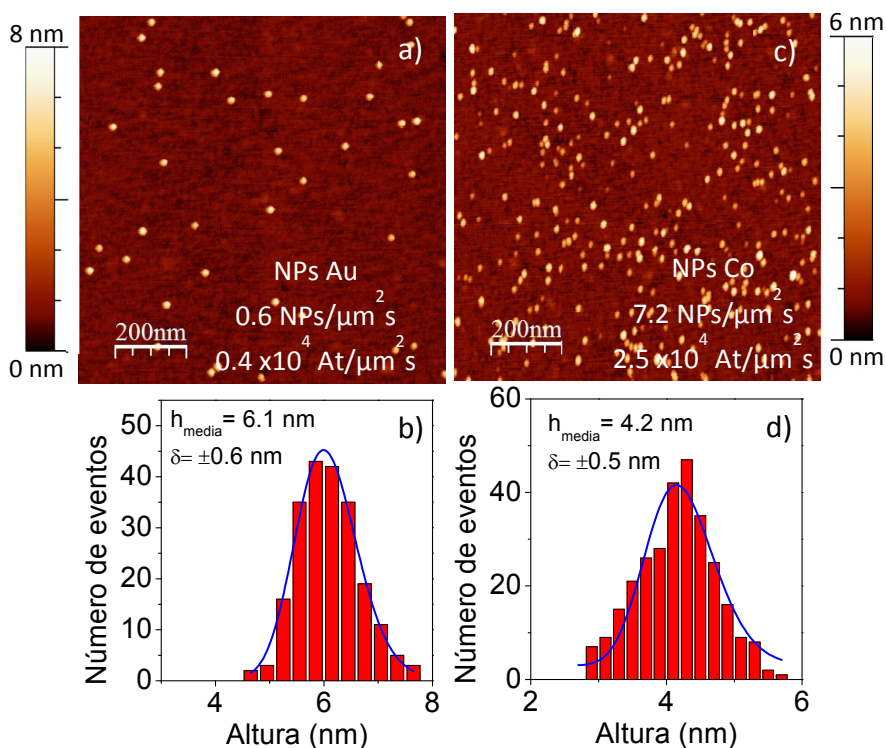


Figura 35. Imágenes de AFM e histogramas de altura de NPs de Au (a,b) y Co (c,d).

En la figura 36 se muestran los parámetros de fabricación y resultados de NPs Au@Co. Al igual que en caso anterior, para la formación de NPs Co@Au, los magnetrones con los blancos de Co y Au están separados por 30 mm. La configuración del sistema MICS

para la fabricación del sistema Au@Co y la ilustración de su estructura se presentan en la figura 36(b).

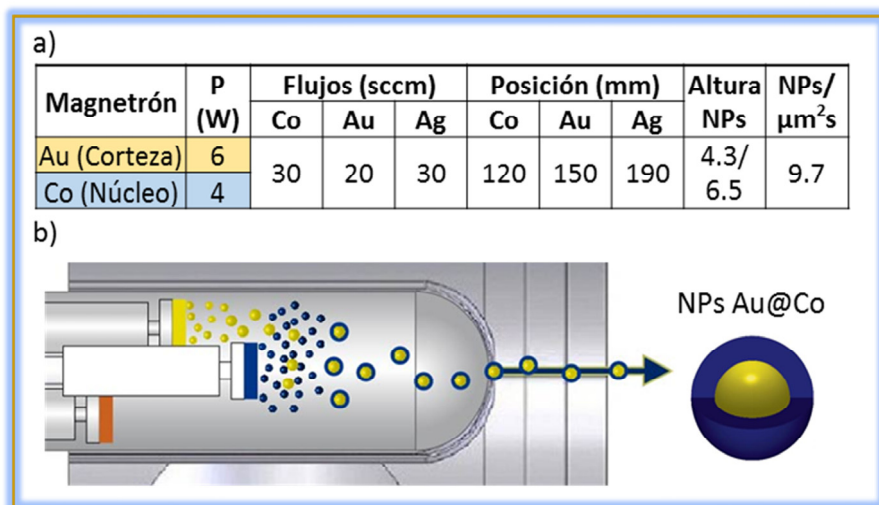


Figura 36. a) Tabla de parámetros de crecimiento y resultados para NPs Au@Co. b) ilustración del sistema MICS y proceso de crecimiento para el sistema Au@Co.

La primera caracterización de este sistema se realizó por medio de AFM. En la figura 37(a) se muestra una imagen característica de AFM con NPs Au@Co. Se observa que la distribución de NPs es aleatoria. A partir de varias imágenes como esta, se obtuvo el histograma de alturas mostrados en la figura 37(b). Es posible identificar dos picos en el histograma de alturas indicando la formación de dos poblaciones de NPs. El ajuste del histograma revela que las NPs más pequeñas presentan una altura promedio de 4.4 nm y las grandes de 6.7 nm. Empleando el programa WSxM fue posible filtrar las NPs de acuerdo a su altura. La imagen mostrada en la figura 37(c) es el resultado del filtrado de la imagen 37(a) para los dos tamaños de NPs: los eventos con alturas de 2.0 - 5.5 nm se muestran de color azul mientras que lo de 5.5 - 13.0 nm de altura se representan en color verde. Se comprueba que las NPs grandes y pequeñas se encuentran uniformemente mezcladas, por lo que su depósito es aleatorio.

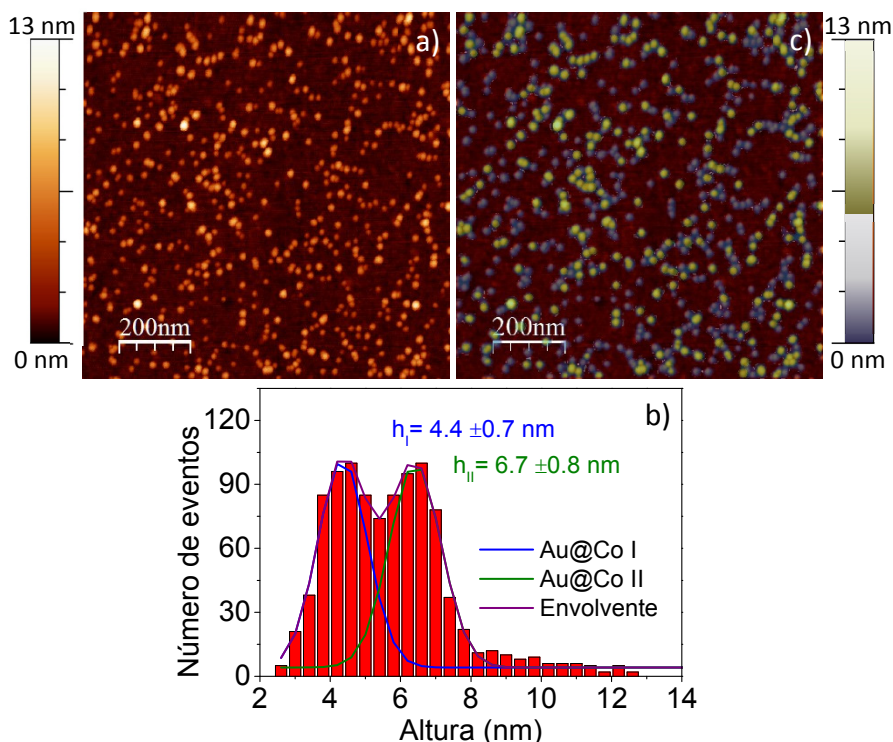


Figura 37. a) Imagen de AFM e b) histograma de alturas para las NPs Au@Co. c) Imagen de AFM mostrada en a, con la identificación de NPs grandes en color verde y pequeñas en Color azul.

Para identificar la estructura y analizar mejor la morfología de las NPs Au@Co se realizaron medias de TEM. En la figura 38(a) se muestra una imagen HAADF-STEM con bajo aumento en la cual se identifican fácilmente dos tipos de NPs Au@Co mezcladas de manera aleatoria. Con imágenes HAADF-STEM de alto aumento, como la mostrada en la figura 38(b), se estudió la estructura de los dos tipos de NPs encontradas. Al ser imágenes HAADF-STEM y presentar contraste en Z, fue posible identificar en las NPs el núcleo de Au más brillante y la corteza exterior más oscura de Co. A diferencia de los dos casos anteriores de NPs CoAu y Co@Au, en este caso, las NPs no forman una estructura compacta, debido a que la corteza de Co no es uniforme. Aquí las cortezas presentan islas alrededor de los núcleos como se observa en la figura 38(b) donde la

corteza se delimita con una línea azul no continua. Determinar el límite exterior o diámetro total de las NPs no es trivial. Para evitar errores, sólo los diámetros de los núcleos de las NPs Au@Co fueron estudiados. En la figura 38(c) se muestra el histograma de diámetros de núcleos realizado a partir del análisis de varias imágenes HAADF-STEM, como la mostrada en la figura 38(b). En este histograma se identifican dos tamaños de núcleos: los más pequeños con un diámetro promedio de 3.0 nm, que pertenecen a las NPs con una corteza que envuelve al núcleo de manera no compacta, y los núcleos más grandes con diámetro promedio de 7.2 nm, que corresponden a NPs con cortezas finas de Co que no cubren totalmente los núcleos.

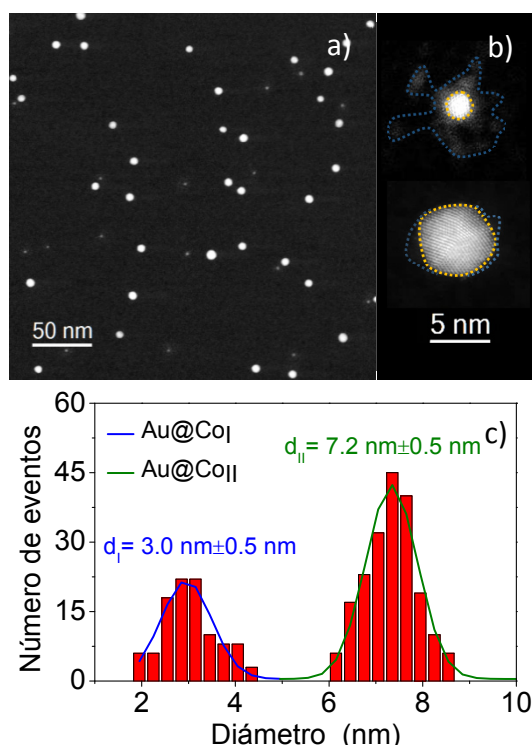


Figura 38. Imágenes de HAADF-STEM a) de bajo y b) alto aumento con NPs Au@Co. c) Histograma de diámetros para los núcleos de NPs Au@Co.

Es posible relacionar el histograma de diámetros de núcleos, con el histograma de alturas de la figura 37(b). Las NPs con un

diámetro de núcleo mayor presentan una corteza fina e incompleta, por lo que la altura total de estas NPs es cercana al diámetro de sus núcleos. Esto indica que las NPs con altura promedio de 6.7 nm observadas en AFM presentan estas características morfológicas. Por otro lado, las NPs con núcleo pequeño, aunque su corteza sea más ancha, presentan uniformidades, por lo que su altura será de un tamaño un poco mayor de 3 nm, esto indica que estas NPs pertenecen al grupo con altura promedio de 4.4 nm observadas en AFM. De los análisis en Imágenes STEM-HAADF como la mostrada en la figura 38(a), se concluye que el 35% de las NPs presenta una configuración de núcleo pequeño y el 65% de las NPs presenta la configuración de núcleo grande.

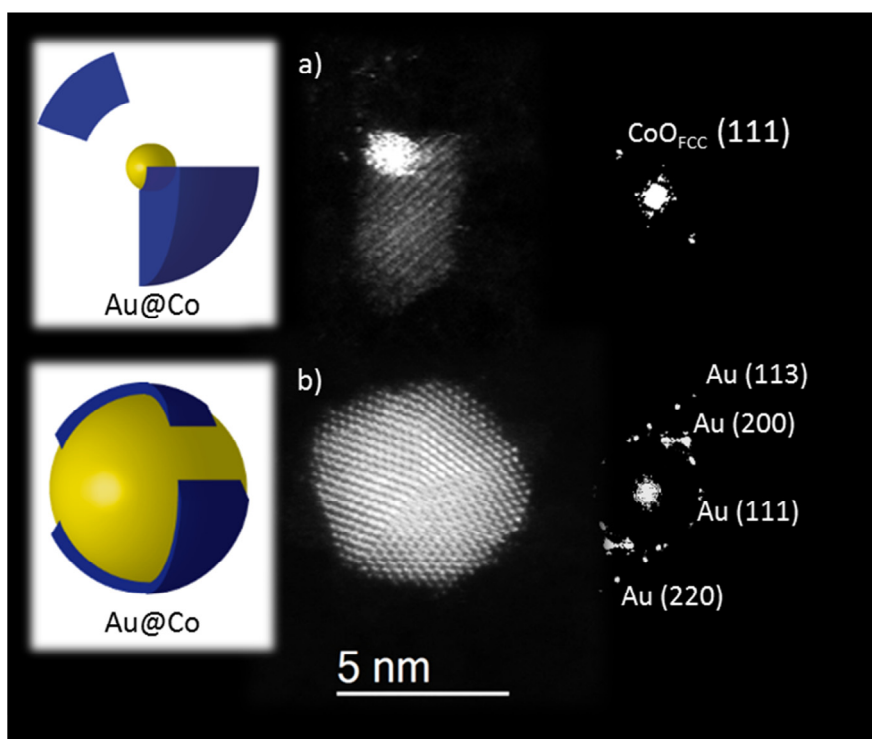


Figura 39. Imágenes STEM-HAADF con corrección de aberración esférica (Cs), a la derecha se muestran sus respectivos FFT y a la izquierda se ilustran las NPs Au@Co.

Con las imágenes de alta resolución STEM-HAADF se analizó

la estructura cristalina siguiendo el método explicado en el capítulo 3. En la figura 39 se muestran los dos tipos de NPs encontradas para este sistema Au@Co. La figura 39(a) muestra una nanopartícula con un núcleo pequeño de Au. El análisis de las FFT revela una distancia interplanar que corresponden a los planos de CoO_{FCC} (111). Aunque para esta nanopartícula no se identificaron planos de Au, en otras NPs con núcleos pequeños si fue posible. Sin embargo estas no mostraron una estructura cristalina en su corteza, como se observa en la nanopartícula de la figura 38(b). Las distancias interplanares calculadas a partir de las FTT de las NPs con núcleo mayor (cf. figura 39(b)) corresponden a los planos de Au. Al presentar una corteza tan delgada, no fue posible identificar planos pertenecientes al Co ni sus óxidos.

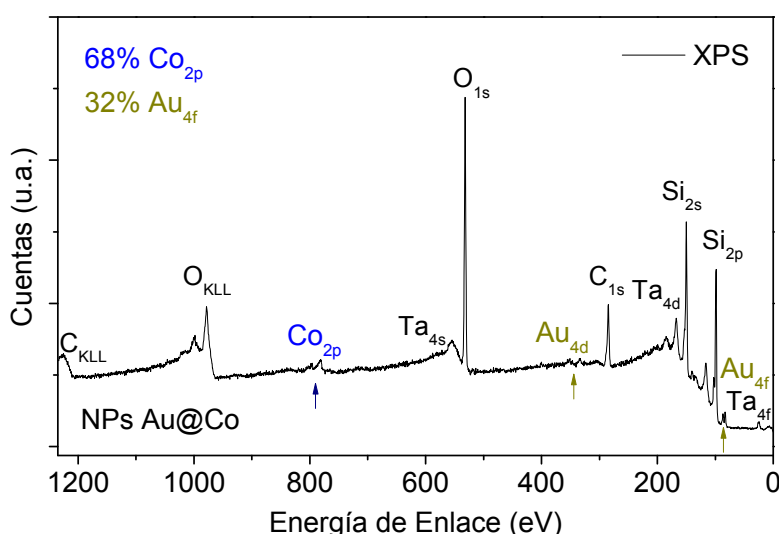


Figura 40. XPS de NPs con estructura Au@Co.

La composición química de la muestra con NPs Au@Co se estudió mediante XPS. En la figura 40 se presenta un espectro XPS sin ningún proceso de bombardeo con Ar^+ . Al comparar estas medidas XPS con las medidas de los sistemas anteriores (CoAu y Co@Au) se observa que los picos del Co son más intensos, mientras los del Au han disminuido. Este cambio de intensidades se debe al

apantallamiento de los núcleos compuestos de Au por la corteza de Co en la estructura Au@Co. El porcentaje del contenido de Co y Au en la muestra es de 68% de Co y 32% de Au.

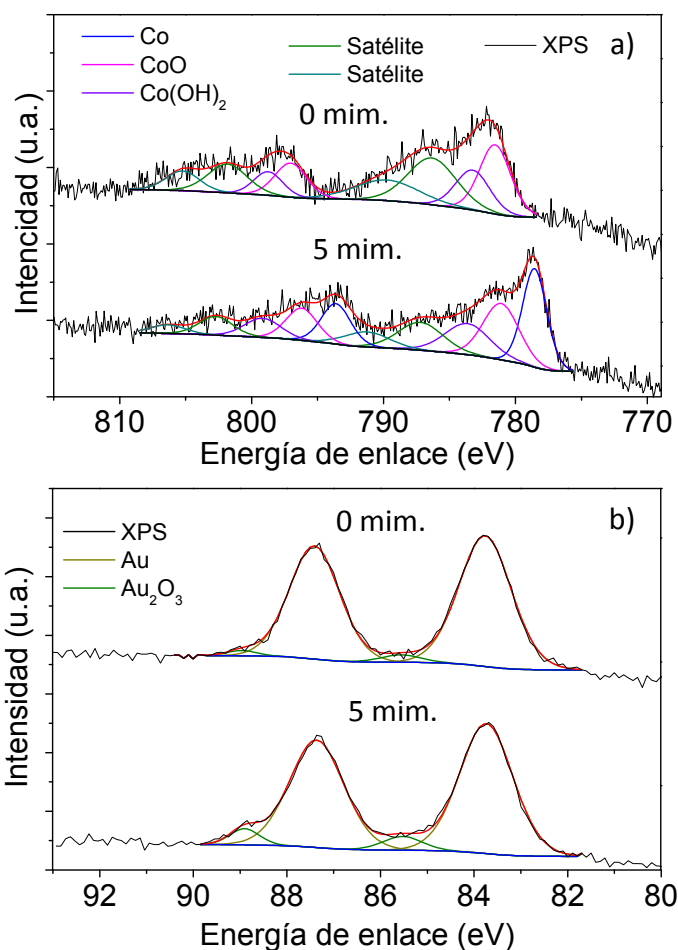


Figura 41. XPS de los niveles internos Co_{2p} (a) y Au_{4f} (b) para NPs de Co@Au. Con 0 min. (parte superior de las figuras) y 5 min. de bombardeo (parte inferior de las figuras).

Los espectros XPS de los niveles internos del Co_{2p} y Au_{4f} para NPs de Au@Co se muestran en la figura 41. En la parte superior de cada figura se presentan los espectros antes del bombardeo (0 min.) y en la parte inferior después de un bombardeo de 5 min. En el caso

del Co_{2p} se identifican cuatro dobletes antes del bombardeo: el primer doblete a 781.2 eV corresponde a CoO [53] y su identificación se confirma con la presencia del satélite a 786.6 eV [54] (tercer doblete); el segundo doblete localizado a 782 eV corresponde a hidróxidos de Co y su respectivo satélite se observa a 789 eV (cuarto doblete) [55]. Después del bombardeo con Ar^+ durante 5 minutos aparece un nuevo doblete con su primer pico a 778.2 eV y una separación entre sus dobletes de 15.05 eV que corresponde a Co metálico. Este resultado indica que la corteza el Co no se encuentra totalmente oxidada. En la figura 41(b) se presentan los niveles internos del Au_{4f} donde se observan dos dobletes: el primer doblete se localiza a 83.8 eV y corresponde a Au metálico. El segundo doblete presenta un desplazamiento de 1.8 eV con respecto al primer doblete y corresponde a Au_2O_3 [56].

Esto demuestra que en algunas NPs, el núcleo de Au no se encuentra totalmente envuelto por la corteza de Co resultando en la oxidación parcial del núcleo de Au. Después de un bombardeo de 5 minutos, parte del Au_2O_3 y en especial el CoO que conforma la corteza de las NPs se eliminan. Al ser un tiempo relativamente corto, no toda la corteza de la superficie de las NPs se ha eliminado en el proceso. A esta profundidad parte de la corteza se compone de Co metálico como se observó en la figura 41(a). El incremento en el segundo doblete se debe a la intercara Co/Au entre la corteza de Co y el núcleo de Au [67].

El análisis de NPs Au@Co de manera individual se realizó por medio de EDX de área. En la figura 42 se muestran imágenes de las dos NPs características encontradas en las muestras y sus respectivos resultados de EDX. En la figura 42(a) se muestra una nanopartícula perteneciente al grupo con núcleo pequeño de Au y corteza incompleta de Co. Los resultados de EDX para este tipo de NPs indican que los contenidos de Co y Au son cercanos al 50/50. Por otra parte los resultados obtenidos del análisis de las NPs con núcleo grande y una corteza muy delgada e incompleta de Co (cf. figura 42(b)), mostraron un contenido muy bajo de Co, por debajo del 5% y un alto contenido de Au. La generación de 2 familias de NPs con cortezas incompletas de Co resulta sorprendente sobre todo al considerar que en las calibraciones previas del Au no se observaron

NPs con dos distintos diámetros promedios. Para intentar formar una estructura Au@Co, con una corteza de Co compacta, una posibilidad reside en aumentar el número de átomos Co en el gas supersaturado. Para obtener esta estructura, se fabricó una nueva muestra de NPs Au@Co, incrementando la potencia aplicada al magnetrón de Co de 4 W a 10 W y manteniendo fijos los otros parámetros de fabricación.

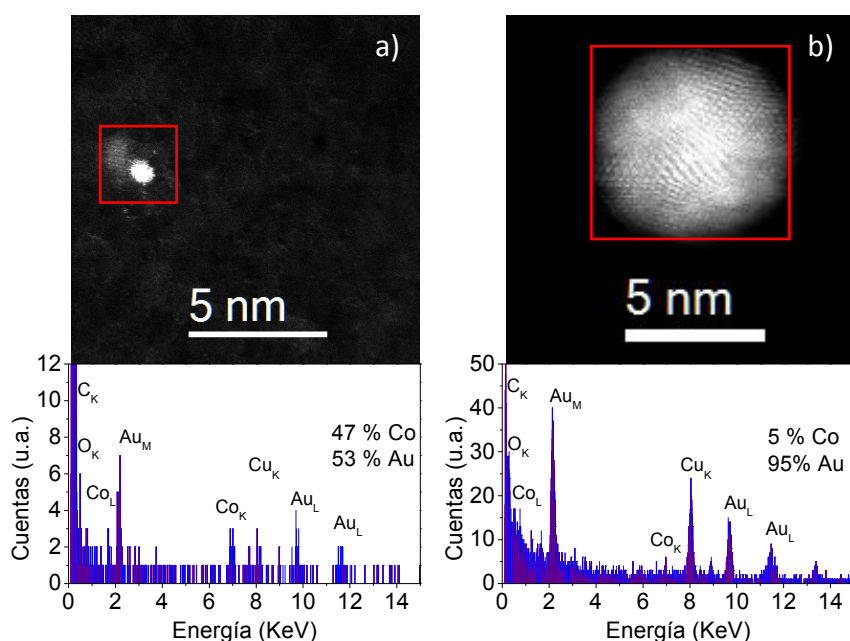


Figura 42. a) Imágenes HAADF-STEM con NPs Au@Co y sus respectivos b) resultados de EDX. El recuadro rojo indica el área analizada.

En la figura 43 se muestran dos imágenes STEM-HAADF para las NPs Au@Co fabricadas con estas nuevas condiciones. Se observa que en este depósito aún se distinguen dos tipos de NPs. Las más brillantes, posiblemente compuestas Au, presentan un diámetro de 6.5 ± 0.5 nm, similar al diámetro de las NPs de Au fabricadas en solitario. Para este tipo de NPs, la corteza es inferior al nanómetro y en muchos casos no rodea completamente al núcleo. El otro tipo de NPs en esta nueva muestra presentan un diámetro de 6.5 ± 1.1 nm. Para estas NPs se nota que la corteza rodea totalmente al núcleo con estructura compacta aunque no es muy uniforme. Por otro lado el

contraste en el núcleo parece indicar que este no se compone únicamente de Au y que podría contener Co también. El análisis morfológico en estas NPs ha revelado un diámetro promedio de núcleo de 3.9 nm y la corteza espesor promedio de 1.3 nm. Al comparar estos resultados con los de la muestra anterior, se nota que se ha producido un incremento de Co, debido a que las NPs con núcleos pequeños presentan una corteza completa y uniforme y además que el porcentaje de este tipo de NPs es del 77%, un 8% mayor que en caso anterior.

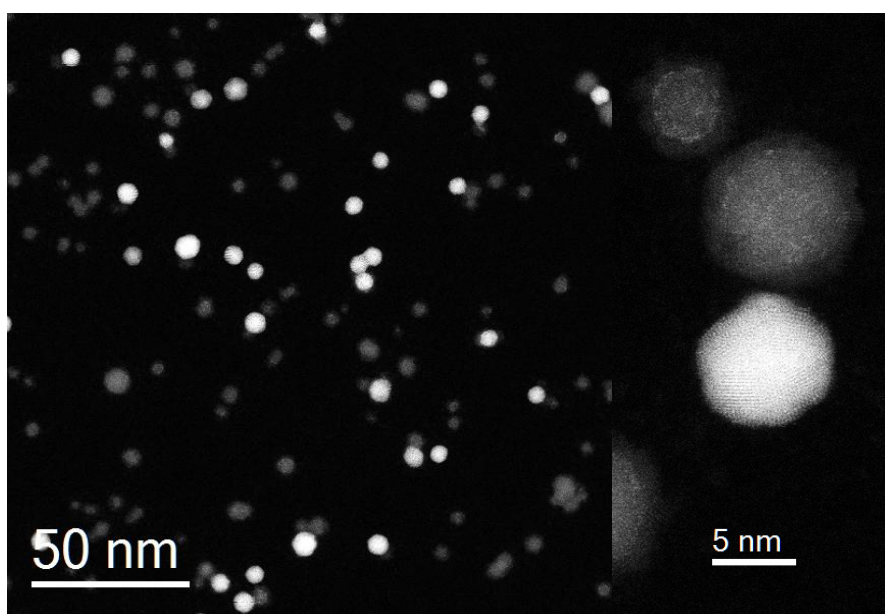


Figura 43. Imágenes STEM-HAADF con corrección de aberración esférica (Cs) de NPs Au@Co.

De las imágenes STEM-HAADF fue posible estudiar la estructura cristalina de las NPs Au@Co de núcleo pequeño. En la figura 44 se muestra una nanopartícula característica de este grupo donde es posible notar que el núcleo no presenta un contraste uniforme, por lo que se puede suponer que el Au en el núcleo no se encuentra uniformemente distribuido. Por otra parte se observa que la corteza presenta planos cristalinos que han revelado ser de Au y CoO (por el análisis de las FFT). Es interesante resaltar la similitud de

este tipo de NPs con la estudiada en la figura 18(b) del capítulo 3, ya que su estructura, morfología y contraste es muy parecido, aunque cada una fue fabricada por dos equipos distintos.

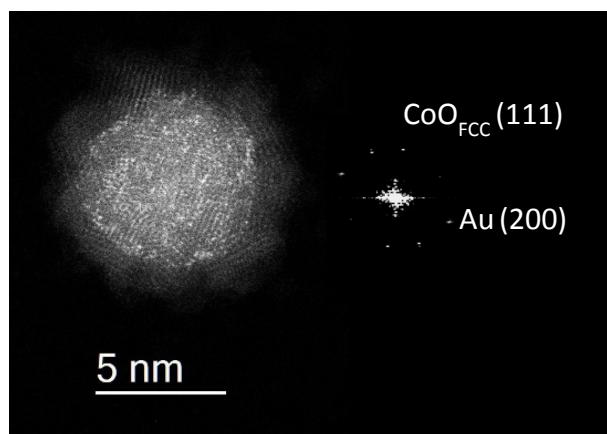


Figura 44. Imagen STEM-HAADF con corrección de aberración esférica (Cs) con sus respectivos FFT de una nanopartícula Au@Co.

Para estudiar el incremento de Co en las NPs se realizaron medidas de EDX de área sobre diferentes NPs Au@Co. Se presentan dos de estos análisis en la figura 45. Las NPs con núcleo pequeño, figura 45(a), presentaron un alto contenido de Co. Para este tipo de NPs el porcentaje de Co incrementó cerca del doble. El aumento de Co en las NPs con un núcleo grande, figura 45(b), fue similar. Estos resultados demuestran que con el sistema MICS se puede ajustar fácilmente la composición química de las NPs [49] y por lo tanto sus propiedades.

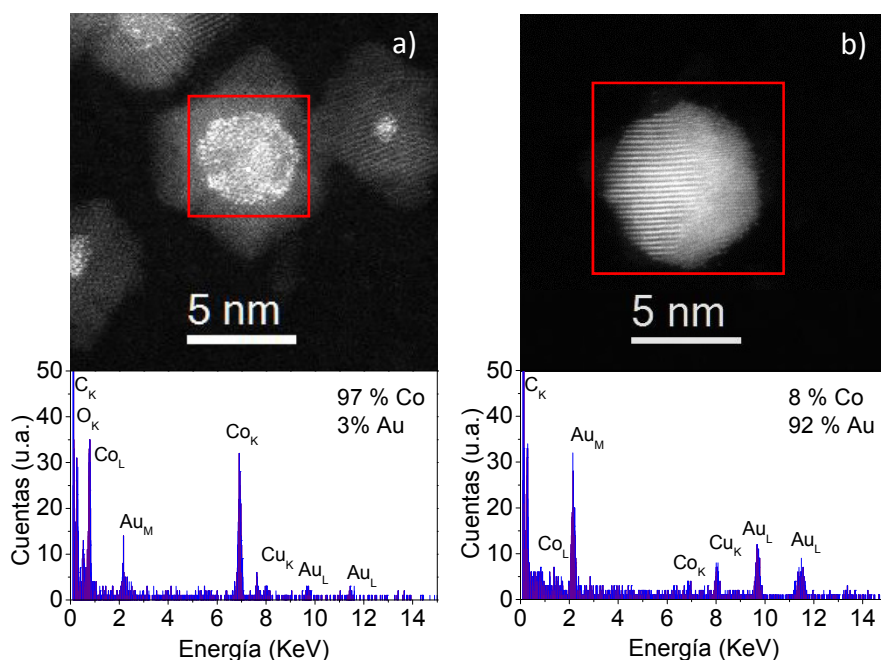


Figura 45. a) Imágenes HAADF-STEM con NPs Au@Co y sus respectivos b) resultados de EDX. El recuadro rojo indica el área analizada.

Para estudiar más a fondo la estructura y composición de estas NPs se realizaron medidas EDX de línea y mapas de elementos (cf. figura 46). Se debe resaltar que en caso de NPs de núcleos más pequeños (inferiores a 3 nm), el núcleo está compuesto únicamente de Au. En la figura 46(a) se muestra una imagen HAADF-STEM con este tipo de NPs. Para esta imagen se realizó una medida STEM-EDX, en el recuadro indicado en rojo. Las señales del Au_M , de color amarillo y del Co_K , de color azul están representadas en la figura 46(b,c). Se aprecia que el núcleo de estas NPs se compone de Au y su corteza, que rodea completamente al núcleo de forma compacta, se compone de Co. Este tipo de NPs se ilustra en la figura 46(d). En el caso de NPs con un núcleo un poco mayor a 4 nm, el contraste del núcleo en imágenes HAADF-STEM no es uniforme, lo que podría indicar la presencia de zonas con Co y Au. Para comprobar esto, se realizaron medidas de STEM-EDX de línea. En la figura 46(e) se muestra una de las NPs donde se realizó este tipo de medida. La línea de color rojo a través de la nanopartícula indica el camino del haz de electrones, donde se realizó el análisis EDX. Las

concentraciones de Co_K y Au_M a lo largo de esta línea se muestran en la figura 46(f). En esta figura se observa que justo en la corteza de la nanopartícula, en la posición de 0 - 2 nm y 6 - 8 nm, existe una señal de Co_K , mientras que la del Au_M es nula indicando que la corteza se compone de Co. En cambio, en el núcleo de la nanopartícula, en la posición 2 - 6 nm, se observan tres picos: dos de Au en la superficie del núcleo y uno de Co cerca del centro. Este resultado muestra que estos núcleos se componen de regiones de Co y Au.

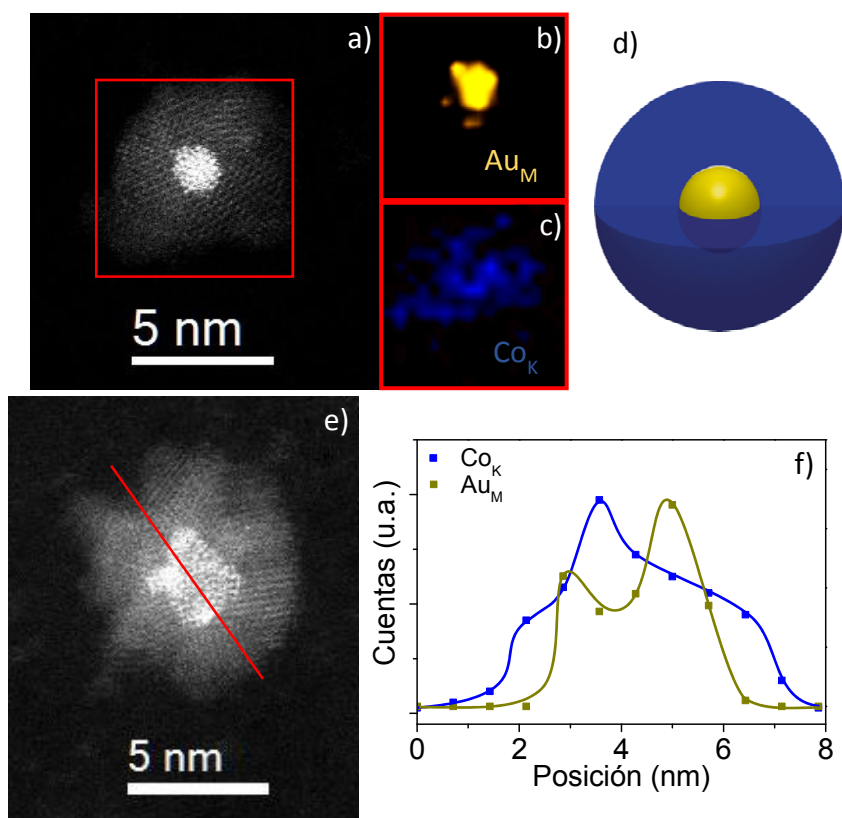


Figura 46. a,e) Imágenes HAADF-STEM para NPs Au@Co. b,c) Mapa de distribución de Au_M y Co_K a partir de medidas STEM-EDX en el recuadro mostrado en a. d) ilustración de la nanopartícula. f) concentraciones de Co_K y Au_M a lo largo de la línea roja mostrada en d.

Poder generar una estructura de composición inversa es interesante desde el punto de vista estructural y morfológico, no

obstante, lo realmente importante de estos resultados es demostrar la capacidad de producir nuevos sistemas núcleo@corteza, con propiedades ajustables con la modificación de sus características estructurales. Para este caso, al invertir la composición estructural, el Co en la corteza se encuentra expuesto al ambiente, por lo que sufre una oxidación, como se demostró en los análisis XPS. A continuación presentamos los resultados de la caracterización magnética de los depósitos medidas en SQUID. Las curvas de magnetización FC y ZFC en función de la temperatura, se muestran en la figura 47(a). Para este caso no se observa un máximo evidente en la curva ZFC, posiblemente debido a la amplia distribución de tamaños de las regiones compuestas por Co. No obstante, se puede identificar la temperatura de bloqueo superparamagnética (T_b) próxima a 290 K. Por otro lado no se observó temperatura de irreversibilidad, T_{irr} , dada por el punto donde se unen las curvas de magnetización ZFC y FC, que corresponde a la temperatura de bloqueo de las regiones de mayor tamaño, por lo que se concluye que a temperatura ambiente, una parte de las NPs se encuentran en estado de bloqueó.

En la figura 47(b) se muestra el ciclo de histéresis medido a 300 K (TA) de NPs Au@Co; como se había indicado anteriormente, el ciclo presenta un débil comportamiento ferromagnético a TA, con un $H_c = 2$ Oe. Los ciclos de histéresis FC y ZFC, normalizados a la magnetización de saturación y medidos a 10 K se muestran en la figura 47(c). El ciclo FC de esta figura, muestra un claro desplazamiento evidenciando la presencia de un efecto de anisotropía de canje (Exchange Bias, EB). Como se estudió en el capítulo 3, este fonómetro es debido a la interacción en la intercara, entre los espines FM del Co metálico y los AF del CoO. Este resultado es coherente con el análisis estructural para este sistema, donde se identificó CoO en la superficie de las NPs y Co cerca al núcleo. El EB para este caso presentó un valor 3 veces más grande (5.4×10^3 Oe), que el máximo valor de EB determinado en el capítulo 3 (1.8×10^3 Oe). Las NPs CoAu@CoO estudiadas en el capítulo 3 que mostraron el máximo EB fueron depositadas a TA con alta densidad de partículas. Del análisis morfológico se puede obtener el porcentaje de oxidación tomando la capa exterior de las NPs como óxido de cobalto. Las NPs CoAu@CoO muestran que el 28 % de su volumen se

encuentra oxidado. Para este caso, las Nps Au@Co tienen el 51 % del volumen se encuentra oxidado. Se ha reportado que el EB toma un valor máximo cuando el 50 % del volumen de NPs de Co se encuentra oxidado [68].

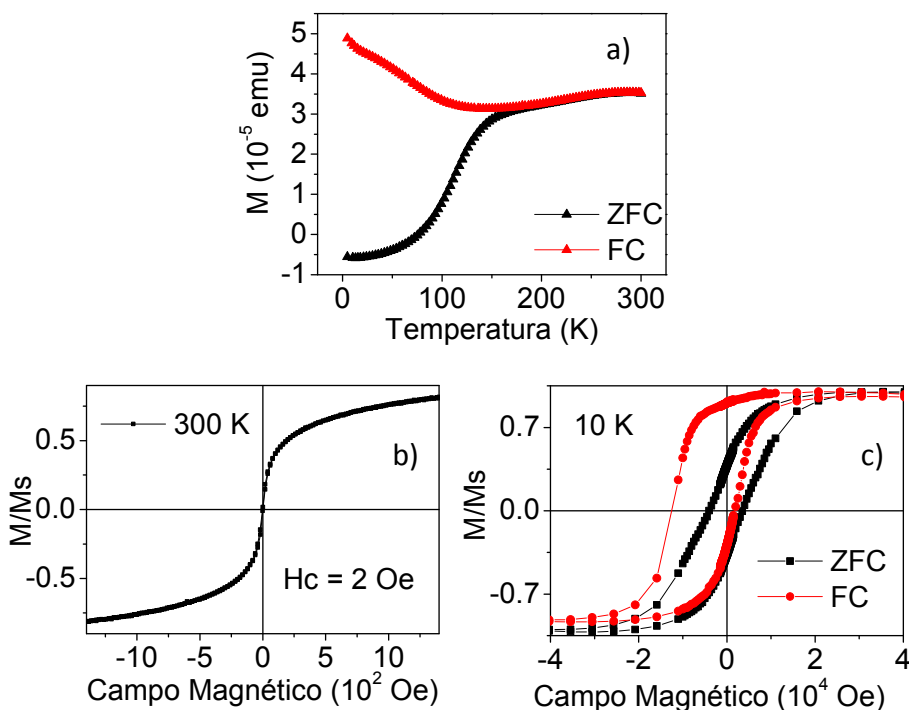


Figura 47. a) Curva de magnetización ZFC y FC en función de la temperatura. b) Ciclo de histéresis medido a 300 K. c) Ciclos de histéresis FC y ZFC medidos a 10 K para NPs Au@Co.

5.7 NPs Co@Ag@Au tipo Núcleo@Corteza@Corteza

El siguiente paso en la fabricación de NPs con el sistema MICS, es combinar los tres magnetrones cargados con Co, Au y Ag para la fabricación de la estructura núcleo@corteza@corteza o multicorteza. Para este caso se eligió al Co como núcleo, la Ag como corteza interna y el Au como corteza externa para formar NPs

Co@Au@Au. En la figura 48(a) se muestran los parámetros de calibración utilizados para fabricar este sistema. Al igual que en los casos anteriores se eligieron estos parámetros de las calibraciones del Co y Au, para la Ag se empleó la calibración previa publicada en un DataSet [69]. El proceso de formación de las NPs Co@Ag@Au se ilustra en la figura 48(b) donde se observa la configuración de los magnetrones para la formación del sistema Co@Ag@Au.

La caracterización morfológica de este sistema se realizó por medio de AFM y TEM; en la figura 49 se muestran dos imágenes características de estas medidas. El histograma de alturas y de diámetros, mostrados en la figura 49(b,d) muestran que la altura media y el diámetro medio son muy próximos y se encuentran dentro del porcentaje de error, lo que se deduce que las NPs no sufren deformaciones en el aterrizaje sobre el sustrato. En las imágenes de TEM como la mostrada en la figura 49(c) se observa que hay un gran número de NPs que están agrupadas, para los análisis de los diámetros sólo se estudiaron las NPs individuales.

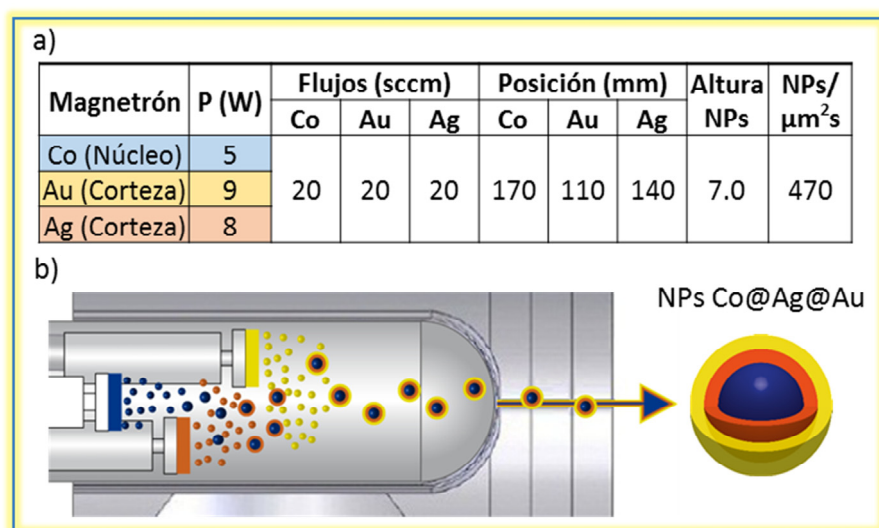


Figura 48. a) Tabla de parámetros de crecimiento y resultados para NPs Co@Ag@Au. b) Ilustración del sistema MICS y proceso de crecimiento para el sistema Co@Ag@Au.

El análisis de varias imágenes como la mostrada en la figura 49(c) ha mostrado que el 60% de las estructuras observadas correspondían a NPs aisladas y de este grupo, el 54% presentaba la formación de un núcleo. Como se ha indicado anteriormente estas son imágenes HAADF-STEM de contraste en Z por lo que el Co se observa más oscuro, la Ag es grisácea y el Au es el elemento más brillante. En la figura 50 se presenta una imagen STEM-HAADF de NPs Co@Ag@Au. Se observan tres tipos de NPs: NPs con núcleo oscuro posiblemente de Co, NPs sin núcleo de un contraste intermedio y NPs con contraste brillante.

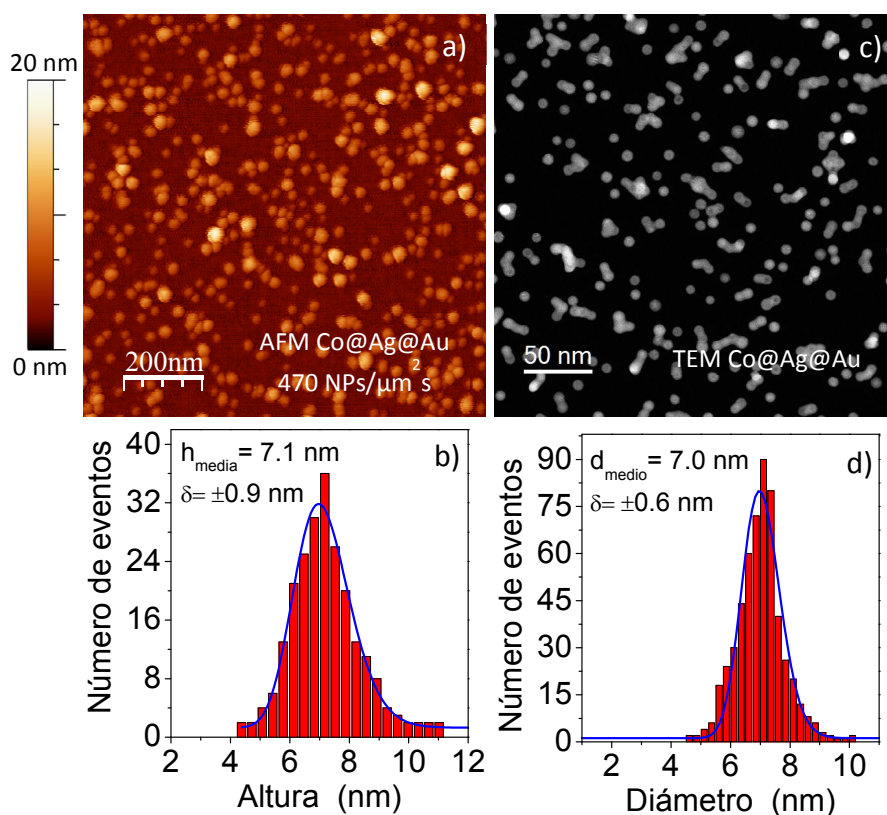


Figura 49. a) Imagen AFM b) e histogramas de altura extraídos de varias imágenes de AFM como la mostrada en a, de NPs Co@Ag@Au depositadas sobre sustratos de Si. c) Imagen de TEM a baja resolución d) e histogramas de diámetros extraídos de varias imágenes como la mostrada en c, de NPs Co@Ag@Au depositadas sobre sustratos de TEM.

El estudio de la estructura de estas tres familias de NPs se presenta en la figura 51. Se debe notar que las distancias interplanares para todos los planos del Au y la Ag son muy similares, por lo que no se han podido diferenciar entre las NPs. En la figura 51(a) se observa una nanopartícula que presenta un núcleo oscuro, con una corteza interna de contraste más claro y una externa brillante. Con el análisis de su FFT se identifican los planos Au/Ag (111) y Co_{HCP} ($01\bar{1}2$). Al lado izquierdo de la figura se muestra la ilustración de este tipo de NPs Co@Ag@Au . Los otros dos tipos de NPs no presentan núcleo. En la figura 51(b) se presenta una imagen de una NP con contraste intermedio. En ese tipo de NP se han identificado planos de Au/Ag (111) y Co_{HCP} ($01\bar{1}0$). El contraste homogéneo de estas NPs indica la formación de aleaciones de composición CoAgAu. Por último, en las NPs de contraste más brillante, como la presentada en la figura 51(c), se han identificado los planos del oro llegando a la conclusión que estas NPs están compuestas únicamente de Au.

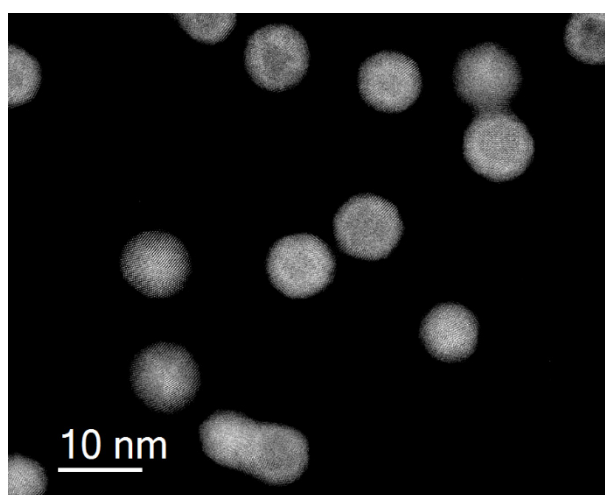


Figura 50. Imagen STEM-HAADF con corrección de aberración esférica (Cs) de NPs Co@Ag@Au .

Para estudiar más detalladamente la composición estructural del sistema multicorteza se realizaron medidas EELS y EDX de línea sobre NPs Co@Ag@Au independientes. En la figura 52 se muestran

resultados característicos de estas medidas. Los análisis de EELS extraídos a lo largo de la línea roja que atraviesa la nanopartícula mostrada en la figura 52(a) se muestran en la figura 52(c). La evolución de la señal de Co_L en color azul demuestra claramente la presencia de un núcleo compuesto de Co. También se distingue claramente la presencia de una corteza interna compuesta de Ag que envuelve el núcleo de Co. Finalmente la evolución de la señal de O_k de color morado demuestra que el oxígeno está localizado en la superficie de la NP.

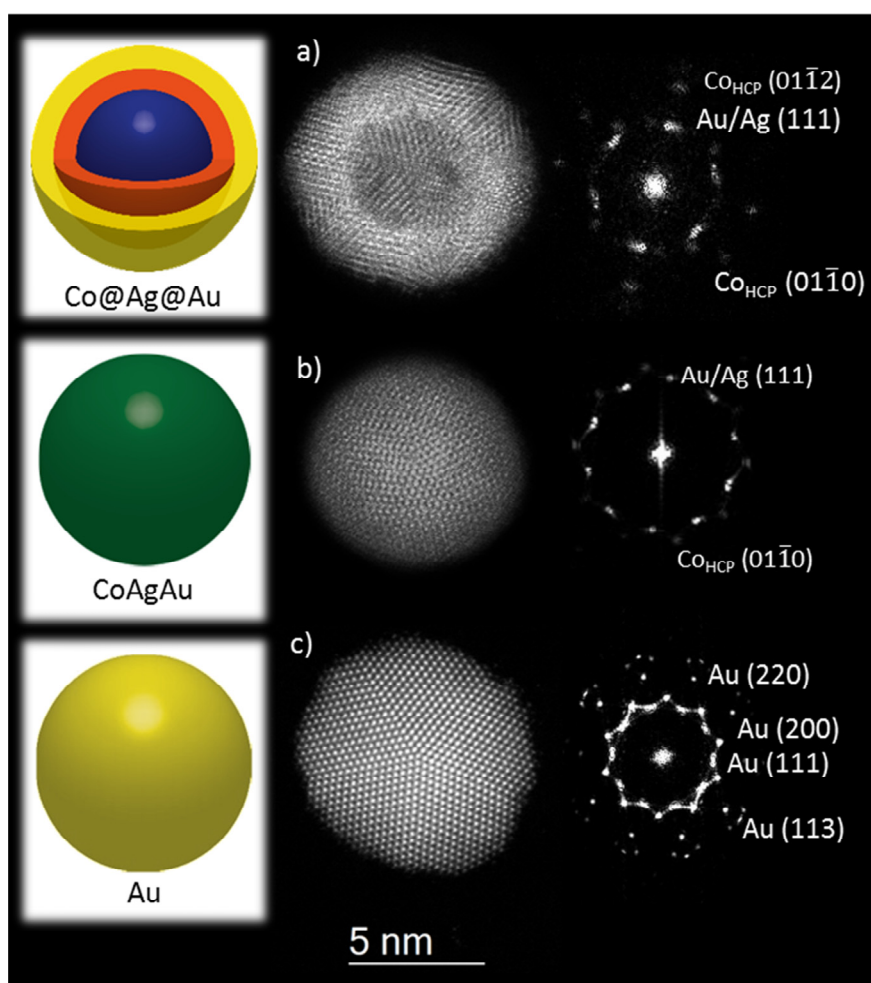


Figura 51. Imágenes STEM-HAADF con corrección de aberración esférica (Cs) con sus respectivos FFT y estructuras ilustradas para las tres familias de NPs.

Para estudiar la distribución del Au en la estructura de las NPs se ha empleado el análisis EDX. En la figura 52(d) se observa la distribución de elementos extraídos de la señal EDX a lo largo de la línea roja que atraviesa la nanopartícula mostrada en la figura 52(b). Con el resultado de estos análisis de EDX nuevamente se comprueba la presencia de un núcleo compuesto de Co, rodeado de una corteza de Ag. Además con la evolución de la señal de Au_L de color amarillo, se observa claramente la presencia de una corteza externa de Au y por ende que se han generado NPs con la estructura Co@Ag@Au.

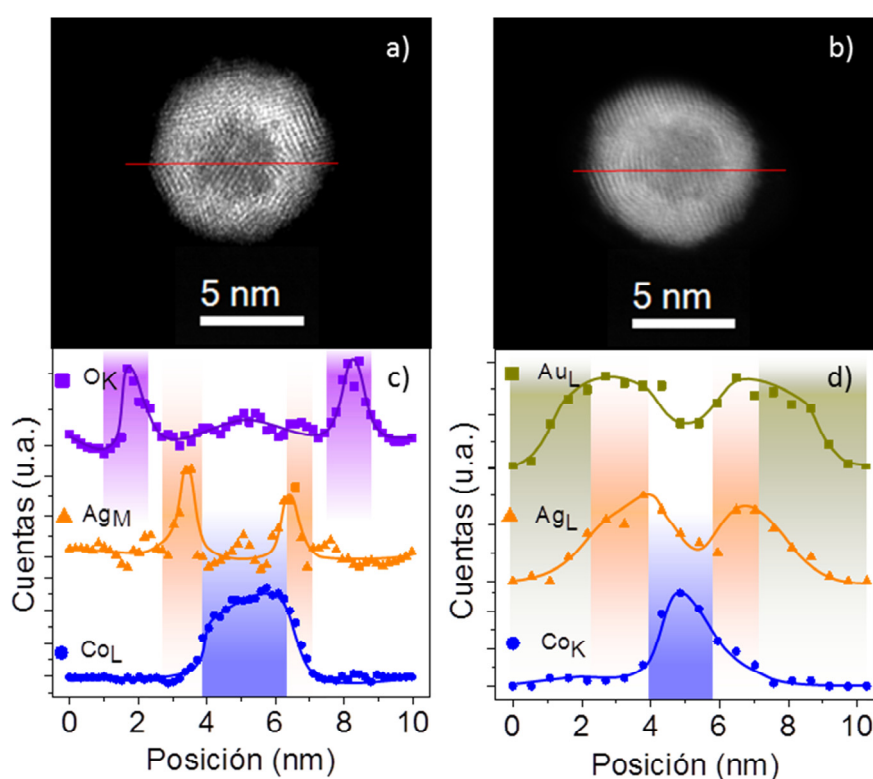


Figura 52. a,b) Imágenes HAADF-STEM de NPs Co@Ag@Au. c) concentraciones de O_K , Ag_M y Co_L extraídas del análisis EELS a lo largo de la línea roja mostrada en a. d) concentraciones de Au_L , Ag_L y Co_K extraídas del análisis EDX a lo largo de la línea roja mostrada en b.

Otra comprobación de la formación de esta estructura multicorteza, se ha hecho por medio de medidas de EELS de área

que se presentan en la figura 53. La señal de Co_L en color azul muestra la formación de un núcleo de Co. A su vez la señal Ag_M de color rojo, indica que el Ag forma una corteza interna que rodea totalmente al núcleo. Debido al rango de energías empleado no es posible detectar la señal de Au; sin embargo como ya se demostró en la figura 52(b,d) la corteza exterior se compone de Au. En la figura 53(b) se indica el perímetro exterior de la nanopartícula de la figura 53(a) y el perímetro de la señal de Ag_M . La corona delimitada por estos dos perímetros donde no se observa señal EELS representa la corteza externa de Au.

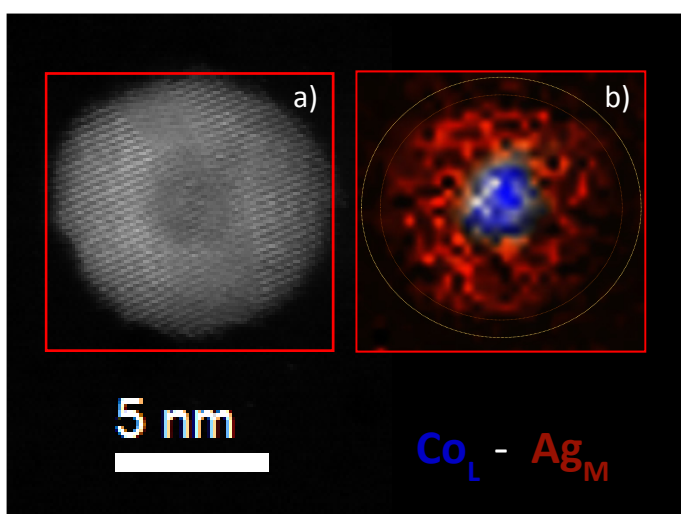


Figura 53. a) Imagen HAADF-STEM de una nanopartícula Co@Ag@Au. b) Mapa de distribución de Co_L y Ag_M a partir de medidas EELS sobre el recuadro mostrado en a).

Para estas NPs se realizaron medidas de SQUID para su caracterización magnética. La señal procedente del Co fue tan baja que no fue posible realizar un análisis del comportamiento magnético de este sistema. Además las señales diamagnéticas procedentes del Au, Ag y Si apantallo la señal de Co

5.8. Conclusiones

Se ha mostrado el potencial de un nuevo método para la fabricación, en un solo paso, de NPs de aleación y con estructuras núcleo@corteza y núcleo@corteza@corteza. El método está basado en la modificación de una fuente de agregados donde el único magnetrón de 2 pulgadas de diámetro ha sido reemplazado por tres magnetrones de una pulgada de diámetro. Se muestra que el control individual de los parámetros de funcionamiento de cada uno de los magnetrones permite la obtención de un amplio abanico de NPs. En particular, para este capítulo se han fabricado y caracterizado las siguientes NPs: Co, Au, CoAu, Co@Au, Au@Co y Co@Ag@Au con estequiometría controlada. En la primera parte se estudió la eficiencia de la fabricación de NPs (Co, Au) empleando un solo magnetrón. Se demostró que el tamaño medio de las NPs, la tasa de depósito, y la tasa de depósito atómica se pueden ajustar a través de los parámetros de funcionamiento de los magnetrones, tales como la potencia aplicada al magnetrón, el flujo de argón inyectado en cada magnetrón, flujo total de argón y la longitud de agregación. A partir de los resultados de estas calibraciones se configuró la MICS para la fabricación y caracterización de NPs más complejas: aleación, tipo núcleo@corteza y multicorteza. La caracterización de las NPs se realizó por varias técnicas. Los análisis de XPS mostraron claramente que las NPs estaban compuestas de los materiales deseados. Estos resultados fueron confirmados por los análisis químicos de NPs individuales realizados por EELS y EDX mientras que el HRTEM permitió identificar las estructuras cristalinas y la formación de los sistemas de aleación, núcleo@corteza y multicorteza. En algunos sistemas se identificaron estructuras distintas a la estructura que se esperaba obtener. Por ejemplo, para el sistema Co@Au el 51% de las NPs poseía esta estructura. El sistema MICS permite ajustar las características del depósito y estructura de las NPs con el ajuste de los parámetros de fabricación. En el caso del sistema Au@Co el 35% de las NPs exhibió un tamaño de corteza que cubre al núcleo. Con el incremento de la potencia (de 4 a 10 W) en el magnetrón de Co, fue posible aumentar este porcentaje de NPs a un 77%. Otro modo de incrementar la población deseada de NPs es emplear un filtro de

masas cuadrupolar. Se debe realizar más calibraciones en el sistema MICS para comprender mejor los efectos de los parámetros de crecimiento sobre las características morfológicas y estructurales de las NPs, como por ejemplo la distancia entre los magnetrones. Como conclusión final se ha demostrado la capacidad de fabricar NPs de alta pureza con estructuras complejas para aplicaciones futuras y el estudio de las propiedades fundamentales de las nuevas NPs.

Bibliografía

- [1] G. Baldi, D. Bonacchi, C. Innocenti, G. Lorenzi, C. Sangregorio, "Cobalt ferrite nanoparticles: The control of the particle size and surface state and their effects on magnetic properties", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 311, no. 1, pp. 10–16, 2007.
- [2] W. Lu, D. Sun, H. Yu, "Synthesis and magnetic properties of size-controlled CoNi alloy nanoparticles", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 546, pp. 229–233, 2013.
- [3] X. Zhang, D. Wu, X. Shen, J. Chen, Y. Sun, P. Liu, et al., "Size-dependent radiosensitization of PEG-coated gold nanoparticles for cancer radiation therapy", *Biomaterials*, vol. 33, no. 27, pp. 6408–19, 2012.
- [4] J. Y. Park, Y. Zhang, S. H. Joo, Y. Jung, G. a. Somorjai, "Size effect of RhPt bimetallic nanoparticles in catalytic activity of CO oxidation: Role of surface segregation", *Catalysis Today*, vol. 181, no. 1, pp. 133–137, 2012.
- [5] Y. H. Xu, J. Bai, J.-P. Wang, "High-magnetic-moment multifunctional nanoparticles for nanomedicine applications", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 311, no. 1, pp. 131–134, 2007.
- [6] R. Ghosh Chaudhuri, S. Paria, "Core/shell nanoparticles: classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications", *Chemical Reviews*, vol. 112, no. 4, pp. 2373–433, 2012.

- [7] R. Ferrando, J. Jellinek, R. L. Johnston, "Nanoalloys: from theory to applications of alloy clusters and nanoparticles.", *Chemical Reviews*, vol. 108, no. 3, pp. 845–910, 2008.
- [8] N. Sanpo, C. C. Berndt, C. Wen, J. Wang, "Transition metal-substituted cobalt ferrite nanoparticles for biomedical applications.", *Acta Biomaterialia*, vol. 9, no. 3, pp. 5830–7, 2013.
- [9] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, M. El-Sayed, "Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes", *Chemical Reviews*, vol. 105, no. 4, pp. 1025–1102, 2005.
- [10] J. Siegel, O. Kvítek, P. Ulbrich, Z. Kolská, P. Slepíčka, V. Švorčík, "Progressive approach for metal nanoparticle synthesis", *Materials Letters*, vol. 89, pp. 47–50, 2012.
- [11] G. S. Chaubey, N. Poudyal, Y. Liu, C. Rong, J. P. Liu, "Synthesis of Sm–Co and Sm–Co/Fe nanocrystals by reductive annealing of nanoparticles", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 509, no. 5, pp. 2132–2136, 2011.
- [12] S. Pratontep, S. J. Carroll, C. Xirouchaki, M. Streun, R. E. Palmer, "Size-selected cluster beam source based on radio frequency magnetron plasma sputtering and gas condensation", *Review of Scientific Instruments*, vol. 76, no. 4, pp. 045103, 2005.
- [13] S. P. Gubin, Y. Koksharov, G. B. Khomutov, G. Y. Yurkov, "Magnetic nanoparticles: preparation, structure and properties", *Russian Chemical Reviews*, vol. 74, no. 6, pp. 489–520, 2005.
- [14] F. E. Kruis, H. Fissan, A. Peled, "Synthesis of nanoparticles in the gas phase for electronic, optical and magnetic applications—a review", *Journal of Aerosol Science*, vol. 29, no. 5-6, pp. 511–535, 1998.
- [15] M. C. Roco, "International Perspective on Government Nanotechnology Funding in 2005", *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 7, no. 6, pp. 707–712, 2005.
- [16] K. Wegner, P. Piseri, H. V. Tafreshi, P. Milani, "Cluster beam deposition: a tool for nanoscale science and technology", *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 39, no. 22, pp. R439–R459, 2006.

- [17] Y. Xu, J. Wang, "Direct Gas-Phase Synthesis of Heterostructured Nanoparticles through Phase Separation and Surface Segregation", *Advanced Materials*, vol. 20, no. 5, pp. 994–999, 2008.
- [18] J. R. van Ommen, C. U. Yurteri, N. Ellis, E. M. Kelder, "Scalable gas-phase processes to create nanostructured particles", *Particuology*, vol. 8, no. 6, pp. 572–577, 2010.
- [19] I. M. Goldby, B. Issendorff, L. Kuipers, R. E. Palmer, "Gas condensation source for production and deposition of size-selected metal clusters", *Review of Scientific Instruments*, vol. 68, no. 9, pp. 3327, 1997.
- [20] R. C. Flagan, M. M. Lunden, "Particle structure control in nanoparticle synthesis from the vapor phase", *Materials Science and Engineering: A*, vol. 204, no. 1-2, pp. 113–124, 1995.
- [21] K. Wegner, S. E. Pratsinis, "Nozzle-quenching process for controlled flame synthesis of titania nanoparticles", *AIChE Journal*, vol. 49, no. 7, pp. 1667–1675, 2003.
- [22] M. Gracia-Pinilla, E. Martínez, G. S. Vidaurri, E. Pérez-Tijerina, "Deposition of Size-Selected Cu Nanoparticles by Inert Gas Condensation", *Nanoscale Research Letters*, vol. 5, no. 1, pp. 180–188, 2009.
- [23] E. Quesnel, E. Pauliac-Vaujour, V. Muffato, "Modeling metallic nanoparticle synthesis in a magnetron-based nanocluster source by gas condensation of a sputtered vapor", *Journal of Applied Physics*, vol. 107, no. 5, pp. 054309, 2010.
- [24] C. G. Granqvist, "Ultrafine metal particles", *Journal of Applied Physics*, vol. 47, no. 5, pp. 2200, 1976.
- [25] K. Sattler, J. Muhlbach, E. Recknagel, "Generation of metal clusters containing from 2 to 500 atoms", *Physical Review Letters*, vol. 45, no. 10, pp. 821–824, 1980.
- [26] M. T. Swihart, "Vapor-phase synthesis of nanoparticles", *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, vol. 8, no. 1, pp. 127–133, 2003.
- [27] S. V. Vladimirov, K. Ostrikov, "Dynamic self-organization phenomena in complex ionized gas systems: new paradigms and technological aspects", *Physics Reports*, vol. 393, no. 3-6, pp. 175–380, 2004.

- [28] J. Kousal, O. Polonskyi, O. Kylián, A. Choukourov, A. Artemenko, J. Pešička, et al., "Characterization of nanoparticle flow produced by gas aggregation source", *Vacuum*, vol. 96, pp. 32–38, 2013.
- [29] L. L. Lazarus, C. T. Riche, N. Malmstadt, R. L. Brutchey, "Effect of ionic liquid impurities on the synthesis of silver nanoparticles", *Langmuir: The ACS Journal of Surfaces and Colloids*, vol. 28, no. 45, pp. 15987–93, 2012.
- [30] S. Hartner, M. Ali, C. Schulz, M. Winterer, H. Wiggers, "Electrical properties of aluminum-doped zinc oxide (AZO) nanoparticles synthesized by chemical vapor synthesis.", *Nanotechnology*, vol. 20, no. 44, pp. 445701, 2009.
- [31] T. Mashuri, E. Yahya, Darminto, "Synthesis of Fe₃O₄ Nanoparticles from Iron Sands and Effects of Ni and Zn Substitution on Structures and Magnetic Properties", *Journal of Materials Science and Engineering A*, vol. 5, no. 9, pp. 182–189, 2011.
- [32] H. Haberland, M. Karrais, M. Mall, "Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters", A New Type of Cluster and Cluster Ion Source, vol. 20, no. 1, pp. 413–415, 1991.
- [33] C. Binns, "Nanoclusters deposited on surfaces", *Surface Science Reports*, vol. 44, no. 1-2, pp. 1–49, 2001.
- [34] M. Imanaka, T. Katayama, Y. Ohshiro, S. Watanabe, H. Arai, T. Nakagawa, "Nanocluster ion source by plasma-gas aggregation", *Review of Scientific Instruments*, vol. 75, no. 5, pp. 1907, 2004.
- [35] G. N. Iles, S. H. Baker, S. C. Thornton, C. Binns, "Enhanced capability in a gas aggregation source for magnetic nanoparticles", *Journal of Applied Physics*, vol. 105, no. 2, pp. 024306, 2009.
- [36] T. Momin, A. Bhowmick, "A new magnetron based gas aggregation source of metal nanoclusters coupled to a double time-of-flight mass spectrometer system.", *The Review of Scientific Instruments*, vol. 81, no. 7, pp. 075110, 2010.
- [37] S. Stoyanov, Y. Huang, Y. Zhang, V. Skumryev, G. C. Hadjipanayis, D. Weller, "Fabrication of ordered FePt nanoparticles with a cluster gun", *Journal of Applied Physics*, vol. 93, no. 10, pp. 7190, 2003.

- [38] J.-M. Qiu, Y.-H. Xu, J. H. Judy, J.-P. Wang, "Nanocluster deposition for high density magnetic recording tape media", *Journal of Applied Physics*, vol. 97, no. 10, pp. 10P704, 2005.
- [39] J. Bai, J.-P. Wang, "High-magnetic-moment core-shell-type FeCo–Au/Ag nanoparticles", *Applied Physics Letters*, vol. 87, no. 15, pp. 152502, 2005.
- [40] M. K. Kennedy, F. E. Kruis, H. Fissan, B. R. Mehta, S. Stappert, G. Dumpich, "Tailored nanoparticle films from monosized tin oxide nanocrystals: Particle synthesis, film formation, and size-dependent gas-sensing properties", *Journal of Applied Physics*, vol. 93, no. 1, pp. 551, 2003.
- [41] F. Di Fonzo, A. Gidwani, M. H. Fan, D. Neumann, D. I. Iordanoglou, J. V. R. Heberlein, et al., "Focused nanoparticle-beam deposition of patterned microstructures", *Applied Physics Letters*, vol. 77, no. 6, pp. 910, 2000.
- [42] A. Majumdar, D. Köpp, M. Ganeva, D. Datta, S. Bhattacharyya, R. Hippler, "Development of metal nanocluster ion source based on dc magnetron plasma sputtering at room temperature.", *The Review of Scientific Instruments*, vol. 80, no. 9, pp. 095103, 2009.
- [43] A. Perez, P. Mélinon, V. Dupuis, L. Bardotti, B. Masenelli, F. Tournus, et al., "Functional nanostructures from clusters", *International Journal of Nanotechnology*, vol. 7, no. 4-5, pp. 1–43, 2010.
- [44] M. Pellarin, C. Ray, J. Lermé, J. L. Vialle, M. Broyer, P. Mélinon, "Gas phase study of silicon–C 60 complexes: Surface coating and polymerization", *The Journal of Chemical Physics*, vol. 112, no. 19, pp. 8436–8445, 2000.
- [45] B. Masenelli, F. Tournus, P. Mélinon, X. Blase, A. Perez, M. Pellarin, et al., "Nanostructured films from (C60)_nSim clusters", *Applied Surface Science*, vol. 226, no. 1-3, pp. 226–230, 2004.
- [46] K. Sumiyama, T. Hihara, D. Liang Peng, R. Katoh, "Structure and magnetic properties of Co/CoO and Co/Si core–shell cluster assemblies prepared via gas-phase", *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 6, no. 1, pp. 18–26, 2005.

- [47] C. Cassidy, V. Singh, P. Grammatikopoulos, F. Djurabekova, K. Nordlund, M. Sowwan, "Inoculation of silicon nanoparticles with silver atoms.", *Scientific Reports*, vol. 3, pp. 3083, 2013.
- [48] E. L. Roman García, L. Martínez Orellana, M. Díaz Lagos, Y. Huttel, Spanish Patent P201030059, 2010.
- [49] L. Martínez, M. Díaz, E. Román, M. Ruano, D. Llamosa P, Y. Huttel, "Generation of nanoparticles with adjustable size and controlled stoichiometry: recent advances.", *Langmuir the ACS Journal of Surfaces and Colloids*, vol. 28, no. 30, pp. 11241–9, 2012.
- [50] R. Zhang, A. Khalizov, L. Wang, M. Hu, W. Xu, "Nucleation and growth of nanoparticles in the atmosphere", *Chemical Reviews*, vol. 112, no. 3, pp. 1957–2011, 2012.
- [51] A. Galdikas, L. Praniavichius, *Interaction of Ions with Condensed Matter*, Nova Publishers, p. 176, 2000.
- [52] H. Okamoto, T. B. Massalski, T. Nishizawa, M. Hasebe, "The Au-Co (Gold-Cobalt) system", *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, vol. 6, no. 5, pp. 449–545, 1985.
- [53] M. Domínguez, E. Taboada, H. Idriss, E. Molins, J. Llorca, "Fast and efficient hydrogen generation catalyzed by cobalt talc nanolayers dispersed in silica aerogel", *Journal of Materials Chemistry*, vol. 20, no. 23, pp. 4875, 2010.
- [54] W. O. Rosa, L. Martínez, M. Jaafar, A. Asenjo, M. Vázquez, "Asymmetric magnetization reversal process in Co nanohill arrays", *Journal of Applied Physics*, vol. 106, no. 10, pp. 103906, 2009.
- [55] M. I. Łukasiewicz, A. Wójcik-Głodowska, E. Guzewicz, A. Wolska, M. T. Klepka, P. Dłużewski, et al., "ZnO, ZnMnO and ZnCoO films grown by atomic layer deposition", *Semiconductor Science and Technology*, vol. 27, no. 7, pp. 074009–14, 2012.
- [56] P. Fuchs, K. Marti, S. Russi, "Materials for mass standards: long-term stability of PtIr and Au after hydrogen and oxygen low-pressure plasma cleaning", *Metrologia*, vol. 49, no. 6, pp. 615–627, 2012.
- [57] R. Esparza, G. Rosas, E. Valenzuela, S. . Gamboa, U. Pal, R. Pérez, "Structural analysis and shape-dependent catalytic

- activity of Au , Pt and Au / Pt nanoparticles", *Revista Matéria*, vol. 13, no. 4, pp. 579–586, 2008.
- [58] C. Xu, R. Wang, M. Chen, Y. Zhang, Y. Ding, "Dealloying to nanoporous Au/Pt alloys and their structure sensitive electrocatalytic properties.", *Physical Chemistry Chemical Physics : PCCP*, vol. 12, no. 1, pp. 239–46, 2010.
- [59] Y. Lee, Y. Jeon, Y.-D. Chung, K.-Y. Lim, C.-N. Whang, S.-J. Oh, "Charge Redistribution and Electronic Behavior in Pd-Au Alloys", *Journal of the Korean Physical Society*, vol. 37, no. 4, pp. 451–455, 2000.
- [60] H. Piao, N. S. McIntyre, "High resolution XPS studies of thin film gold – aluminum alloy structures", *Surface Science Letters*, vol. 421, pp. 1–6, 1999.
- [61] D. Llamasa Perez, A. Espinosa, L. Martínez, E. Roma, C. Ballesteros, A. Mayoral, et al., "Thermal Diffusion at Nanoscale : From CoAu Alloy Nanoparticles to Co @ Au Core / Shell Structures", *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, pp. 3101–3108, 2013.
- [62] H. Mullejans, J. Bruley, "Electron energy-loss spectroscopy (EELS); comparison with X-ray analysis", *Journal De Physique IV*, vol. 3, pp. 283–2092, 1993.
- [63] J. Thomas, T. Gemming, "Shells on nanowires detected by analytical TEM", *Applied Surface Science*, vol. 252, no. 1, pp. 245–251, 2005.
- [64] J. Nogués, I. K. Schuller, "Exchange bias", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 192, no. 2, pp. 203–232, 1999.
- [65] T. Wen, K. M. Krishnan, "Magnetic properties of Au-core-Coshell nanoparticles", *Journal of Applied Physics*, vol. 109, no. 7, pp. 07B515, 2011.
- [66] B. Y. Kim, I.-B. Shim, Z. O. Araci, S. S. Saavedra, O. L. Monti, N. R. Armstrong, et al., "Synthesis and colloidal polymerization of ferromagnetic Au-Co nanoparticles into Au-Co₃O₄ nanowires.", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 132, no. 10, pp. 3234–5, 2010.
- [67] Z. Li, F. Gao, Y. Wang, F. Calaza, L. Burkholder, W. T. Tysoe, "Formation and characterization of Au/Pd surface alloys on

- Pd(111)", *Surface Science*, vol. 601, no. 8, pp. 1898–1908, 2007.
- [68] M. Kovylna, M. G. del Muro, Z. Konstantinović, M. Varela, O. Iglesias, A. Labarta, et al., "Controlling exchange bias in Co-CoOx nanoparticles by oxygen content", *Nanotechnology*, vol. 20, no. 17, pp. 175702, 2009.
- [69] M. Ruano, L. Martínez, Y. Huttel, "Investigation of the Working Parameters of a Single Magnetron of a Multiple Ion Cluster Source : Determination of the Relative Nanoparticles", *Dataset Papers in Science*, vol. 2013, pp. 8, 2013.

CAPÍTULO 6

Conclusiones Generales

El objetivo principal de esta tesis doctoral fue el crecimiento y estudio de las propiedades morfológicas, estructurales y magnéticas de nanopartícula (NPs) con tres tipos de estructura: aleación (CoAu), núcleo@corteza (Co@Au - Au@Co - CoAu@Au), y multi-corteza (Co@Au@CoO - Co@Ag@Au).

El motivo inicial que nos estimuló a este estudio fue el desafío de producir sistemas con estructuras complejas y con múltiples propiedades que fueran ajustables a escala manométrica. Una de las razones principales de estudiar este tipo de NPs es el hecho de que pueden exhibir propiedades ópticas, electrónicas y magnéticas distintas de las partículas de un solo elemento.

Para la fabricación de NPs en este trabajo se emplearon tres tipos de sistemas: una fuente de agregados (Ion Cluster Source) de un solo magnetrón, una fuente múltiple de agregados (Multiple Ion Cluster Source) que combina tres magnetrones independientes y por ultimo una fuente de agregados de baja energía (LECBD), que emplea técnicas de vaporización láser y evaporación por haz de electrones. Para la caracterización de las NPs se emplearon múltiples técnicas. La caracterización morfológica se realizó con AFM y TEM, la estructura electrónica se estudió por XPS y EELS, la caracterización química se realizó por medio de EDX y el estudio de las propiedades magnéticas se realizó mediante SQUID.

Los resultados de este trabajo se dividen en tres partes:

En la primera parte se estudiaron NPs CoAu fabricadas con el sistema ICS. Se realizó la caracterización morfológica, estructural, química, y magnética de las NPs CoAu@CoO depositadas sobre sustratos de silicio a diferentes temperaturas. Se demostró que la temperatura de depósito tiene un efecto drástico en la estructura y propiedades de los sistemas de NPs. Se demostró que la temperatura induce la formación de NPs con estructura Co@Au@CoO. Además se evidenció un aumento del coeficiente de adherencia de las NPs sobre los sustratos y cambios en la estructura

cristalina de las NPs (FCC a HCP) con el incremento de la temperatura de depósito. También se evidenció la formación de una corteza de CoO a todas las temperaturas de depósito y que se define mejor a altas temperaturas. Se mostró que estas modificaciones químicas y estructurales inducidas por la temperatura de depósito tenían un impacto importante sobre las propiedades magnéticas de las NPs. Para los depósitos de baja densidad, se observó un efecto de Exchange Bias (EB) casi nulo, mientras que para depósitos de mayor densidad, se mostró que la interacción entre las cortezas anti-ferromagnéticas de las NPs vecinas generaba las condiciones necesarias para crear un efecto de EB. Se puso en evidencia la difusión de átomos de Au con la consecuente formación de una capa intermedia de Au que protege el núcleo de Co de la oxidación y reduce el acoplamiento ferromagnético/anti-ferromagnético, lo que induce una disminución del EB. Se mostró que la formación de la capa intermedia de Au es completa a una temperatura umbral de 500 K, donde se estabiliza el efecto de EB.

En la segunda parte se estudiaron sistemas de NPs CoAu fabricadas con la técnica LECBD embebidas en matrices no magnéticas de C y LiF. Además se fabricaron NPs de CoAu sin matriz, con el fin de comparar el efecto de las matrices en las propiedades de las NPs. Los análisis estructurales mostraron que las NPs presentan una estructura tipo Au@CoO sin matriz y Au@Co@CoO con matriz de C y LiF. Al comparar los tamaños de las NPs, se observó un cambio en su volumen que dependía de la matriz empleada. Las NPs embebidas en LiF presentaron una reducción de volumen del 37% comparado con las NPs embebidas en C. Por medio de análisis químicos se relacionó la disminución del volumen con un aumento de la oxidación del Co. El aumento de la oxidación de las NPs embebidas en LiF originó un incremento de su temperatura de bloqueo posiblemente debido a un efecto de EB. Además se realizó un recocido de las NPs embebidas en C que causó un cambio estructural de HCP a FCC y la difusión del Au hacia el exterior, formando una estructura Co@Au. Estos cambios estructurales produjeron un aumento en los valores de M_s y H_c .

En la tercera parte se estudiaron las NPs de aleación CoAu,

Co@Au y Au@Co fabricadas en el sistema MICS. Un parámetro importante que no puede ser controlado con el sistema ICS, es el ajuste fino de la composición química y estructura de las NPs. El sistema MICS permite superar esta limitación. Se realizaron numerosas calibraciones de los magnetrones de forma independiente, estudiando el efecto de las diferentes variables de crecimiento (potencia, presión y posición de los blancos) sobre los tamaños de las NPs y las densidades de depósito. Se demostró que el comportamiento de un blanco magnético como el Co difiere de un blanco no magnético (Au o Ag). Con los resultados de las diferentes calibraciones se diseñaron y fabricaron 3 sistemas de NPs: CoAu, Co@Au y Au@Co. Se comprobó que la estructura y morfología de cada sistema estaba en acuerdo con el esperado y se analizaron las propiedades magnéticas en función de las características estructurales, tamaños de núcleo y corteza, además del efecto EB. En la parte final se demostró la capacidad del sistema MICS para la fabricación de NPs multicorteza Co@Ag@Au.

Publicaciones y Presentaciones en Congresos

Publicaciones

1. **The Ultimate Step Towards a Tailored Engineering of Core@Shell and Core@Shell@Shell Nanopartilces.** D. Llamosa P., M. Ruano, L. Martínez, A. Mayoral, E. Román, M. García-Hernández and Y. Huttel, Nanoscale, DOI: 10.1039/c4nr02913e, 2014.
2. **Growth and characterization of FeB nanoparticles for potential application as magnetic resonance imaging contrast agent.** B. Oprea, L. Martínez, E. Román, A. Espinosa, M. Ruano, D. Llamosa P., M. García-Hernández, C. Ballesteros and Y. Huttel, Materials Research Express, vol. 2, no. 2, pp. 025008, 2014.
3. **Multiple Ion Cluster Source for the Generation of Magnetic Nanoparticles. Investigation of the Efficiency as a Function of the Working Parameters for the case of Cobalt.** D. Llamosa P., L. Martínez and Y. Huttel, Dataset Papers in Nanotechnology, vol. 2014, Article ID 584391, pp. 9, 2014. doi:10.1155/2014/584391.
4. **Thermal Diffusion at Nanoscale: from CoAu nanoparticles to Co@Au Core/Shell Structures.** D. Llamosa P., A. Espinosa, L. Martínez, E. Román, C. Ballesteros, A. Mayoral, M. García-Hernandez, and Y. Huttel, Journal of Physical Chemistry C, vol. 117 no. 6, pp. 3101-3108, 2013.

5. Generation of nanoclusters with adjustable size and controlled stoichiometry: recent advances. L. Martínez, M. Díaz, E. Román, M. Ruano, D. Llamosa P. and Y. Huttel, *Langmuir*, vol. 28, no. 30, pp. 11241-11249, 2012.

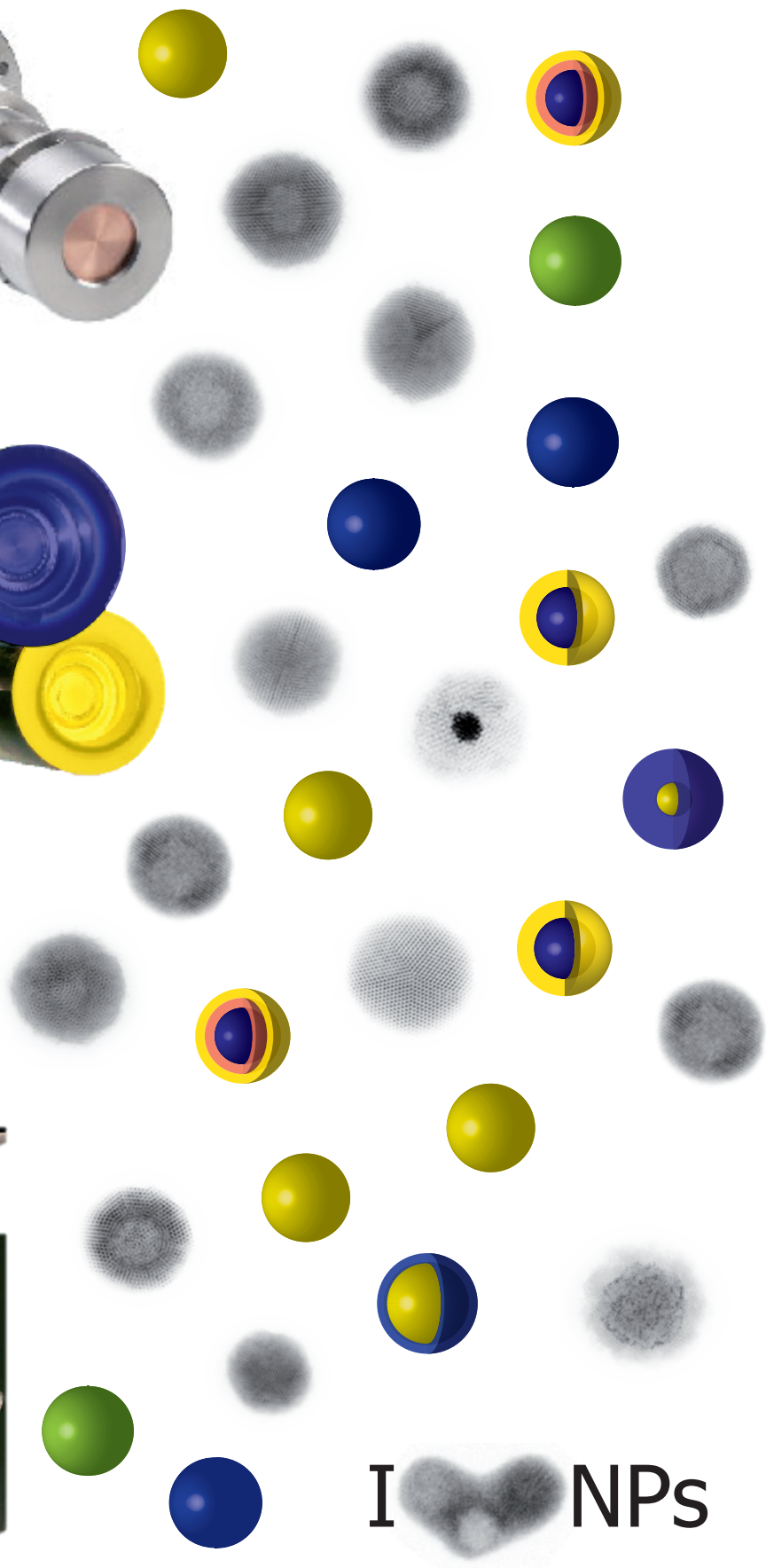
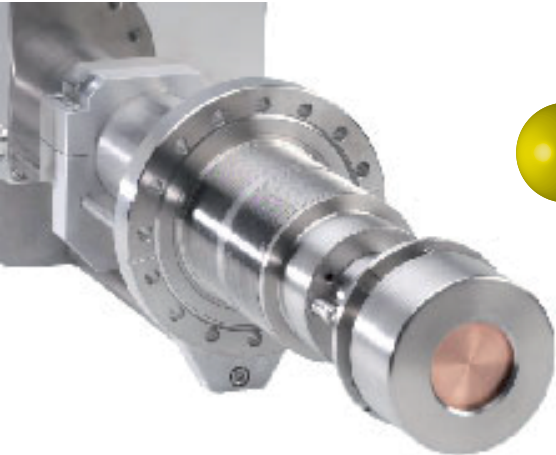
6. Morphological, structural and magnetic characterization of Co nanoparticles in silicon oxide matrix. M. Díaz, L. Martínez, M. M. Ruano, D. Llamosa P., E. Román, M. García-Hernandez, C. Ballesteros, R. Fermento, A. Cebollada, G. Armelles and Y. Huttel, *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 13, no. 10, pp. 5321-5333, 2011.


Presentaciones en Congresos

1. Size and matrix effects in bimetallic CoAu nanoparticles, F. Tournus, J. Tuillon-Combes, D. Llamosa, K. Sato, V. Dupuis, Workshop, Lyon, Francia, 2013.

2. Cobalt nanoparticles embedded in gold and vanadium-gold systems: influence of inter-particle interactions on the magnetic behaviour, M.M. Ruano, M. Díaz, L. Martínez, D. Llamosa P., E. Román, M. García-Hernandez, C. Ballesteros, Y. Huttel. 11th European Vacuum Conference (EVC-11), Poster, Salamanca, España. 2010.

3. Impact of deposition temperature on the properties of Co-Au nanoparticles generated by an ion cluster source, D. Llamosa P., M. Díaz, L. Martínez, M. M. Ruano, E. Román, M. García-Hernandez, C. Ballesteros, Y. Huttel. 11th European Vacuum Conference, (EVC-11). Poster, Salamanca, España, 2010.



I  NPs